

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-260881

(43)Date of publication of application : 16.09.2003

(51)Int.Cl. B41N 1/08
B23D 19/06
G03F 7/00

(21)Application number : 2002-062219

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.2002

(72)Inventor : AOSHIMA KEITARO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING ORIGINAL PLATE FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing an original plate for a negative type lithographic printing plate corresponding to an IR laser with excellent effect for preventing an edge from being contaminated.

SOLUTION: The method for manufacturing the original plate for the negative type lithographic printing plate provided with a recording layer wherein an exposed part is turned to a hydrophobic region by being exposed with the IR laser, is characterized by setting a gap between an upper blade and a lower blade of a slit for cutting to be 0-30 μ m when the original plate for the negative type lithographic printing plate is cut into a required size.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a manufacturing method of a negative-mold planographic printing original plate which provides a recording layer from which an exposure part serves as a hydrophobic region by exposure of infrared laser on a base material, A manufacturing method of a negative-mold planographic printing original plate characterized by setting a crevice between an upper blade of a slitting machine for decision, and a lower

blade as 0 micrometer – 30 micrometers when judging said negative-mold planographic printing original plate in desired size.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the negative-mold planographic printing original plate excellent in the edge preventable contamination effect at the time of printing corresponding to infrared laser in detail about the manufacturing method of a planographic printing original plate.

[0002]

[Description of the Prior Art] Lithography is a printing method using the plate which has an oleophilic field which receives ink, and a ** ink area (hydrophilic region) which does not receive ink but receives dampening water.

Now, the large photosensitive planographic printing original plate (PS plate) is used.

Generally as a method of manufacturing this PS plate, for the sheet shaped or coiled aluminum version. For example, it gives combining surface treatments, such as graining, anodization, and chemical conversion, independently or suitably, and after performing spreading of recording layer coating liquid, and desiccation subsequently and forming a recording layer, the method of judging in desired size is taken.

[0003] For printing using the printing plate produced by such PS plate by processing image exposure, development, etc. on the other hand, it may print at paper smaller than the width size of a printing plate using a general commercial printing machine, or may print on larger printing paper than the width size of a printing plate like newspaper printing, for example. In the latter, the whole surface of a printing plate is treated as a printing surface. For this reason, the ink adhering to the cut surface (edge part) of the printing plate may be printed by the printing paper surface, may serve as dirt (it is called the common name "edge dirt"), and may spoil the commodity value of printed matter. In particular, in the planographic printing original plate corresponding to infrared laser, a cut surface may cause a dura mater or weld with the heat momentarily generated in *****. Thus, since the portion which a dura mater or weld produced served as a residual membrane, without removing after development, there was a case where ink adhered at the time of printing and edge dirt was caused.

[0004] As a method of preventing edge dirt, for example as indicated to JP,57-46754,B, The method of shaving off the angle of the edge part of the base material which consists of aluminum with a file or a knife, or the method of applying etchant to a cut surface as indicated to JP,62-61946,B is known.

[0005] The barricade generated at the time of decision is also one of the causes of edge dirt, and the method of not generating a barricade in the printing surface side is indicated to JP,62-19315,A. The proposal which improves the dirt of a printing paper surface is made by JP,7-32758,A by hanging down the decision end face to making the decision end face into a printing surface and the shape which bent to the reverse side, and JP,10-35130,A at a printing surface and a reverse side, and making side granularity coarse.

[0006] However, in the method of shaving off the angle of the cut surface of a base material with a file or a

knife, it must take out and shave off one printing plate at a time, and is unsuitable to extensive processing. When there is a defect which causes adhesion of ink, such as a barricade and a crack, ink may be involved in the shaved-off portion and a printing paper surface may become dirty in this ink after all. Printing plates adhere, handling may worsen or the method of applying insensible **** to a cut surface may also cause poor development.

[0007]There is ***** as which it becomes dirty according to printing conditions, and generating is regarded only by not generating the barricade of decision in the printing paper surface side. As for the shape at which the decision end turned below (a printing surface and the reverse side), dirt becomes the causes that conveyance is poor, such as a problem caught in an improvement tendency during conveyance in the platemaking on a plane which performs exposure development of a certain thing.

[0008]In the shape where the decision end face was hung down, although an improvement effect is notably seen to sumi ink, after judging, in some [, such as magenta ink,] ink, it may be generated by dirt to the sample to which time was formed. In order to prevent the ink adhesion of a cut side angle, when who is formed in the decision end face, a surface layer may be extended inevitably, modification may occur and a crack may occur in a recording layer and the surface treatment layer of a base material.

[0009]About a surface treatment layer's crack, it is indicated that a surface treatment layer's crack causes dirt at JP,5-104872,A ("crack dirt" is called hereafter), and it is required. Although not generating was desirable as for such a crack, since the elongation of the surface layer accompanying shape distortion and by extension, a crack generation became a relation of negative correlation, it is difficult to decrease the dirt resulting from a crack, and an improvement was desired.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention solves the problem in said former, and makes it a technical problem to attain the following purposes. That is, an object of this invention is to provide the manufacturing method of the negative-mold planographic printing original plate excellent in the edge preventable contamination effect corresponding to infrared laser.

[0011]

[Means for Solving the Problem]Wholeheartedly, as a result of examination, by controlling an interval of an upper blade of a slitting machine for decision and a lower blade which are used when judging a planographic printing original plate in a predetermined range, this invention persons find out that the above-mentioned purpose is attained, and came to complete this invention. Namely, in a manufacturing method of a negative-mold planographic printing original plate by which this invention provides a recording layer from which an exposure part serves as a hydrophobic region by exposure of infrared laser on a base material, When judging said planographic printing original plate in desired size, a crevice between an upper blade of a slitting machine for decision and a lower blade is set as 0 micrometer - 30 micrometers. In this invention, by setting a crevice between an upper blade of a slitting machine for decision, and a lower blade as a mentioned range, At the time of decision of a planographic printing original plate, it becomes possible to judge an edge part in shape which can prevent generating of a crack, and dirt resulting from a crack which this generates at the time of decision can be prevented effectively. A dura mater of an edge part at the time of decision or generating of weld can also be controlled.

[0012]Although the mechanism of action of this invention is not clear, it is guessed as follows. When cutting

out a base material, shearing stress to a base material is impressed with a decision edge, and a base material changes unusually. A base material generates heat according to this modification, and generated heat causes a dura mater of a recording layer, and weld. If a crack occurs by abnormal deformation, it will be exposed of aluminum inside a base material on the surface, a recording layer ingredient will be contacted, aluminum and a recording layer of high activity will react, and a dura mater and weld will be caused. Slitting machine conditions in this invention ease shearing stress, and it is thought that abnormal deformation of a base material is controlled.

[0013]As a recording layer of a negative mold in a planographic printing original plate obtained by this invention, the following are mentioned suitably.

(1: Polymerization curing layer) A thing containing an infrared absorption agent, a radical generator (radical polymerization initiator), and a radical polymerization nature compound by which it was generated and that triggers a polymerization reaction more radically.

(2: Acid crosslinking layer) A thing containing an infrared absorption agent, a compound (an acid generator is called suitably hereafter) which generates acid with light or heat, and a compound (a cross linking agent is called suitably hereafter) which constructs a bridge with acid by which it was generated.

(3: Thermofusion type non-processor) A thing containing a hydrophobic thermally fusible resin particulate distributed in a matrix containing a hydrophilic high molecular compound.

[0014]

[Embodiment of the Invention]The manufacturing method of the negative-mold planographic printing original plate of this invention is explained in detail. First, the cutting method of the planographic printing original plate which is the feature of this invention is explained.

[0015][Decision of a planographic printing original plate] Since the planographic printing original plate manufactured by the method of this invention is usually rolled round by the coiled form after it paints a recording layer etc. on a base material, it needs to judge this in a desired size by the slitting machine for decision.

[0016]Hereafter, the cutting method of the planographic printing original plate of this invention is explained in full detail with the drawing in which the embodiment of the desirable slitting machine for decision is shown. Drawing 1 is a front view of the cutting part of the slitting machine 10 for decision which judges a planographic printing original plate. In the slitting machine 10 for decision shown in the figure, the upper blades 12, 14, and 12 of construction material SKH11 and the lower blades 16, 18, and 16 of a construction material P / M high speed steel are installed with a predetermined interval, and two side parts which the planographic printing original plates 20 and 22 of two sections counter with these edges are judged. This slitting machine 10 for decision has the structure of judging the planographic printing original plates 20 and 22 of two sections from the original fabric web of one sections. The upper blades 12 and 12 and the lower blades 16 and 16 which have been arranged at both sides are supported by the column 24. This column 24 is supported on the rail 28 installed on the pedestal 26, and slide movement is free for it to the cross direction of the planographic printing original plates 20 and 22 along with the rail 28. Therefore, slide movement of the column 24 is carried out corresponding to the size of the planographic printing original plates 20 and 22.

[0017]In order not to make the printing surface (in this case, on) of the planographic printing original plates 20 and 22 generate a barricade, the upper blades 12, 14, and 12 are arranged at the fiber waste side rather

than the position from which the lower blades 16, 18, and 16 receive a product face. Since a center section serves as a gestalt which extracts the fiber waste of the planographic printing original plates 20 and 22, the upper blade 14 is ****(ed) by the position united with the conflicting direction, and it is ****(ed) so that the edge of a blade may be turned toward the lower blade 18, respectively.

[0018]Drawing 2 is a front view showing the physical relationship of the upper blade 12 and the lower blade 16. In drawing 2, the spacer 32 which specifies an interval with the upper blade 12 to the lower blade 16 is arranged. As for this spacer 32, outer diameters are the lower blade 16 and of approximately the same diameter, and the concave relief groove 32A is formed by intrusion of the upper blade 12.

[0019]Require that the crevice between the upper blades 12 and the lower blades 16 which are shown in drawing 3 (CL), and the crevice between the upper blade 14 and the lower blade 18 (CL) shall be 0 micrometer – 30 micrometers in this invention, and by this, It can be considered as the shape in which a crack does not go into the recording layer in the edge part 4 of the planographic printing original plate 20 upper part shown in drawing 4, and the surface treatment layer portion of a base material. As for the crevice between the upper blade 12 and the lower blade 16 (CL), and the crevice (CL) between the upper blade 14 and a lower blade (18), it is preferred to be referred to as 0 micrometer – 10 micrometers, and it is more preferred to be referred to as 0 micrometer – 5 micrometers.

[0020]the drawing 4 **** — Y shows the sagging height of sectional shape, in this invention, it is preferred to be referred to as 0 micrometer – 50 micrometers, and it is more preferred to be referred to as 0 micrometer – 20 micrometers.

[0021]The manufacturing method of this invention can prevent printing contamination from being able to prevent a crack from going into the recording layer in the edge part 4 of the planographic printing original plate 20, and the surface treatment layer of a base material, and the residual membrane which does not need a recording layer occurring, and arising by judging the planographic printing original plate 20 like the above. Generating of the dura mater in the edge part 4 at the time of decision or weld can also be controlled.

[0022]In observation of a crack, it is SEM. The scanning electron microscope S-800 type (Made by Hitachi) can be used. In the sagging height (Y) of the sectional shape shown in drawing 4, it is measurable with super-depth shape measuring microscope VK-8500 (made by KEYENCE).

[0023]Next, the negative-mold planographic printing original plate obtained by the manufacturing method of this invention is explained in detail.

[0024][Recording layer] The planographic printing original plate obtained by the manufacturing method of this invention provides the recording layer from which an exposure part serves as a hydrophobic region by exposure of infrared laser. If this recording layer is a recording layer of the negative mold in which an infrared laser irradiation part forms a picture part (oleophilic field) by hardening or change of a surface disposition, anything is applicable, but in this invention, a polymerization curing layer, an acid crosslinking layer, and a thermofusion type non-processor are mentioned suitably.

[0025](1: Polymerization curing layer) The polymerization curing layer which is a mode with a preferred recording layer in this invention is explained. In said polymerization curing layer, (A) infrared absorption agent, the (B) radical generator (radical polymerization initiator), and (C) radical polymerization nature compound by which it was generated and that causes and hardens a polymerization reaction more radically are contained, and (D) binder polymer is preferably contained in it. The infrared rays which the infrared

absorption agent absorbed are changed into heat, with the heat generated at this time, radical polymerization initiators, such as onium salt, decompose and a radical is generated. A radical polymerization nature compound has an ethylenic unsaturated double bond of a piece at least, and it is chosen out of the compound which has preferably at least one end ethylenic unsaturated bonds [two or more], a polymerization reaction occurs continuously by the generated radical, and it hardens it. Hereafter, each compound contained in this polymerization curing layer is described in detail.

[0026](A) In the infrared absorption agent aforementioned polymerization curing layer, it has the composition in which image recording is possible by the laser which emits infrared rays. It is preferred to use an infrared absorption agent for such a recording layer. The infrared absorption agent has the function to change the absorbed infrared rays into heat. Under the present circumstances, with the generated heat, a radical generator and an acid generator decompose and a radical and acid are generated. The infrared absorption agent used in this invention is the color or paints which has absorption maximum in 1200 nm from the wavelength of 760 nm.

[0027]As a color, the publicly known thing indicated in articles, such as a commercial color and a "color manual" (the Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan edit, Showa 45 annual publications), can be used. Specifically, the thing of a statement can be mentioned to paragraph number [of JP,10-39509,A] [0050] - [0051], for example. As a desirable thing, cyanine dye, SUKUWARIRIUMU coloring matter, pyrylium salt, and a nickel thio rate complex are especially mentioned among these colors. Cyanine dye is preferred and the cyanine dye shown especially by following general formula (I) is the most preferred.

[0028]

[Formula 1]

[0029] X^1 shows a halogen atom or X^2-L^1 among general formula (I). Here, X^2 shows an oxygen atom or a sulfur atom, and L^1 shows a hydrocarbon group with 1-12 carbon atoms. R^1 and R^2 show a hydrocarbon group with 1-12 carbon atoms independently, respectively. Especially a thing for which it is preferred that it is a hydrocarbon group beyond two carbon atoms as for R^1 and R^2 , R^1 and R^2 are combined further mutually, and a five-membered ring or six membered-rings are formed from the preservation stability of recording layer coating liquid is preferred. Ar^1 and Ar^2 may be the same respectively, or may differ from each other, and show an aromatic hydrocarbon group which may have a substituent. Y^1 and Y^2 may be the same respectively, or may differ from each other, and show a sulfur atom or a 12 or less-carbon atom dialkyl methylene group. R^3 and R^4 may be the same respectively, or may differ from each other, and show the 20 or less-carbon atom hydrocarbon group which may have a substituent. As a desirable substituent, a 12 or less-carbon atom alkoxy group, a carboxyl group, and a sulfonic group are mentioned. R^5 , R^6 , R^7 , and R^8 may be the same respectively, or may differ from each other, and show a hydrogen atom or a 12 or less-carbon atom hydrocarbon group. From the availability of a raw material, it is a hydrogen atom preferably. $(Z^1)^-$ shows an opposite anion. However, when a sulfonic group is replaced by either $R^1 - R^8$, $(Z^1)^-$ is unnecessary. Desirable $(Z^1)^-$ from the preservation stability of recording layer coating liquid. It is halogen ion, a perchlorate ion, tetrafluoroborate ion, hexafluorophosphate ion, and sulfonic acid ion, and they are a perchlorate ion, hexafluorophosphate ion, and aryl sulfone acid ion especially preferably.

[0030]In this invention, what was indicated to paragraph number [of a JP,2001-133969,A specification] [0017] - [0019] can be mentioned as an example of cyanine dye shown by general formula (I) which can be used conveniently.

[0031]As paints used in this invention, commercial paints and a Color Index (C. I.) manual, Paints indicated to the "newest paints manual" (a volume for Japanese paints technical societies, 1977 annual publications), the "newest paints applied technology" (CMC publication, 1986 annual publications), "printer's ink technical" CMC publication, and 1984 annual publications can be used.

[0032]As a kind of paints, a black pigment, yellow paints, orange paints, brown pigments, a red pigment, purple paints, a blue pigment, a green pigment, a fluorescent pigment, a metallic flake pigment, and other polymer linkage coloring matter are mentioned. Details of these paints are indicated in detail to paragraph number [of JP,10-39509,A] [0052] - [0054], and can apply these also to this invention. A desirable thing is carbon black among these paints.

[0033]As content of an above-mentioned color in a recording layer of this mode, or paints, 0.01 - 50 mass % is preferred to total-solids mass of a recording layer, 0.1 - 10 mass % is more preferred, in the case of a color, 0.5 - 10 mass % is still more preferred, and when it is paints, 1.0 - 10 mass % is the most preferred. When said content is less than 0.01 mass %, sensitivity may become low, and when 50 mass % is exceeded, it may be generated by dirt in a nonimage area at the time of considering it as the original edition for lithography.

[0034](B) As a radical generator (compound which generates a radical) used suitably for the radical generator aforementioned polymerization curing layer, onium salt is mentioned and, specifically, they are iodonium salt, diazonium salt, and sulfonium salt. Although these onium salt also has a function as an acid generator, when using together with a radical polymerization nature compound mentioned later, it functions as an initiator of a radical polymerization. Onium salt suitably used in this invention is onium salt expressed with following general formula (II) - (IV).

[0035]

[Formula 2]

[0036] Ar^3 and Ar^4 show independently the 20 or less-carbon atom aryl group which may have a substituent among general formula (II), respectively. As a desirable substituent in case this aryl group has a substituent, a halogen atom, a nitro group, a 12 or less carbon atoms alkyl group, a 12 or less carbon atoms alkoxy group, or a 12 or less-carbon atom aryloxy group is mentioned. $(Z^2)^-$ Halogen ion, a perchlorate ion, tetrafluoroborate ion, Hexafluorophosphate ion and the counter ion chosen from the group which consists of sulfonic acid ion are expressed, and they are a perchlorate ion, hexafluorophosphate ion, and aryl sulfone acid ion preferably.

[0037] Ar^5 shows the 20 or less-carbon atom aryl group which may have a substituent among general formula (III). As a desirable substituent, a halogen atom, a nitro group, a 12 or less-carbon atom alkyl group, A 12 or less carbon atoms alkoxy group, a 12 or less-carbon atom aryloxy group, A 12 or less carbon atoms alkylamino group, a 12 or less carbon atoms dialkylamino group, a 12 or less carbon atoms arylamino group, or a 12 or less-carbon atom diaryl amino group is mentioned. $(Z^3)^-$ expresses a counter ion of $(Z^2)^-$ and

homonymy.

[0038]among general formula (IV), R^9 , R^{10} , and R^{11} may be the same respectively, or may differ from each other, and show the 20 or less-carbon atom hydrocarbon group which may have a substituent. As a desirable substituent, a halogen atom, a nitro group, a 12 or less carbon atoms alkyl group, a 12 or less carbon atoms alkoxy group, or a 12 or less-carbon atom aryloxy group is mentioned. $(Z^4)^-$ expresses a counter ion of $(Z^2)^-$ and homonymy.

[0039]In this invention, what was indicated to paragraph number [of a JP,2001-133969,A specification] [0030] - [0033] can be mentioned as an example of onium salt which can be used conveniently.

[0040]As for onium salt used in this invention, it is preferred that absorption maximum wavelength is 400 nm or less, and it is preferred that it is 360 nm or less. Thus, handling [a planographic printing original plate] under a white light by making an absorption wavelength into an ultraviolet region.

[0041]these onium salt receives total solids of recording layer coating liquid — 0.1 to 50 mass % — desirable — 0.5 to 30 mass % — it can add in recording layer coating liquid at a rate of 1 - 20 mass % preferably especially. If sensitivity becomes it low that an addition is less than 0.1 mass % and 50 mass % is exceeded, it will be generated by dirt in a nonimage area at the time of printing. Only one sort may be used for these onium salt, and it may use two or more sorts together. It may add in the same layer as other ingredients, and these onium salt may provide another layer and may add it there.

[0042](C) A radical polymerization nature compound used for the radical polymerization nature compound aforementioned polymerization curing layer is a radical polymerization nature compound which has an ethylenic unsaturated double bond of a piece at least, and is chosen from a compound which has preferably at least one end ethylenic unsaturated bonds [two or more]. Such a compound group is widely known in the field of industry concerned, and can use these without limitation especially in this invention. These have a chemical form of a monomer, a prepolymer, i.e., a dimer, a trimer and oligomer or those mixtures, those copolymers, etc., for example. As an example of a monomer and its copolymer unsaturated carboxylic acid. (For example, acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, crotonic acid, isocrotonic acid, maleic acid, etc.) They are raised by the ester species and amide and preferably, Ester of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic polyalcohol compound and the amide of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic polyamine compound are used. A dehydrating condensation reaction thing with carboxylic acid of an addition reaction thing of unsaturated carboxylic acid ester and the amide which have nucleophilicity substituents, such as hydroxyl, an amino group, a sulfhydryl group, monofunctional or polyfunctional isocyanates, and epoxy, monofunctional, or many organic functions, etc. are used suitably. Unsaturated carboxylic acid ester or the amide which has electrophile nature substituents, such as an isocyanate group and an epoxy group, An addition reaction thing with alcohols of monofunctional or many organic functions, amines, and thiols, unsaturated carboxylic acid ester which has desorption nature substituents, such as a halogen group and a tosyloxy group, further, or amide. A substitution reaction thing with alcohols of monofunctional or many organic functions, amines, and thiols is also preferred. It is also possible to use a compound group replaced with unsaturation phosphonic acid, styrene, etc. instead of the above-mentioned unsaturated carboxylic acid as another example.

[0043]Acrylic ester which is a radical polymerization nature compound which is ester of an aliphatic polyalcohol compound and unsaturated carboxylic acid, An example of methacrylic acid ester, itaconic acid

ester, crotonic acid ester, isocrotonic acid ester, and ester maleate is indicated to paragraph number [of a JP,2001-133969,A specification] [0037] - [0042], and can apply these also to this invention.

[0044]As an example of other ester, for example JP,46-27926,B, Fatty alcohol system ester species given in each gazette of JP,51-47334,B and JP,57-196231,A, What has an aromatic system skeleton of a statement in each gazette of JP,59-5240,A, JP,59-5241,A, and JP,2-226149,A, a thing which contains an amino group of a statement in JP,1-165613,A, etc. are used suitably.

[0045]It is preferred also for a urethane system addition condensation nature compound manufactured using an addition reaction of an isocyanate and a hydroxyl group, and as such an example, To for example, a polyisocyanate compound which has two or more isocyanate groups in one molecule indicated in JP,48-41708,B. A vinyl urethane compound containing two or more polymerization nature vinyl groups, etc. are mentioned into one molecule to which a vinyl monomer containing a hydroxyl group shown by following general formula (V) was made to add.

[0046]General formula (V)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{12})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^{13})\text{OH}$ (however, R^{12} and R^{13} show H or CH_3 .)

[0047]About these radical polymerization nature compounds, details of directions for use how whether it is used alone, using what kind of structure or it using together, and an addition are can be arbitrarily set up in accordance with a performance design of a final recording material. For example, it is chosen from the following viewpoints. a case where structure with many unsaturation group contents per molecule in respect of sensitivity is preferred, and many — two or more organic functions — this — better — **. In order to make high intensity of a picture part, i.e., a hardening layer, A thing of three or more organic functions is good, and a method of adjusting both photosensitivity and intensity by using combining compounds (for example, an acrylic ester system compound, a methacrylic-acid-ester system compound, a styrene system compound, etc.) which have the different number of organic functions and a different polymerization nature group also has it. [still more effective] While a compound of a big molecular weight and a hydrophobic high compound are excellent in sensitivity or film strength, they may not be preferably in respect of a deposit in development speed or a developing solution. Also to compatibility with other ingredients (for example, binder polymer, an initiator, colorant, etc.) in a recording layer, and dispersibility, selection and directions of a radical polymerization compound are important factors, for example, according to use of a low purity compound, and concomitant use of a two or more sort compound, they may raise compatibility and it may deal in them. A specific structure can be chosen the making adhesion, such as a base material and an overcoat layer, improve purpose. About a compounding ratio of a radical polymerization nature compound in an image recording layer, although more ones are advantageous in sensitivity, When too large, problems, like phase separation which is not preferred arises or a problem (for example, manufacture originating in transfer of a recording layer ingredient and adhesion is poor) of a manufacturing process by the adhesiveness of an image recording layer and a deposit from a developing solution arise may be produced. in many cases, from these viewpoints, a desirable compounding ratio of a radical polymerization nature compound receives all the constituent ingredients — five to 80 mass % — it is 20 to 75 mass % preferably. These may be used independently or may be used together two or more sorts. In addition, directions of a radical polymerization nature compound can choose a suitable structure, combination, and an addition from viewpoints of size of polymerization inhibition to oxygen, resolution, fogging nature, a refractive index change, surface

adhesiveness, etc. arbitrarily, and can also enforce an under coat, and lamination and a coating method of finishing further depending on the case.

[0048](D) It is preferred from a viewpoint of hydrophilic improvement to use binder polymer for a binder polymer polymerization curing type recording layer further. It is preferred to use line organic polymer as a binder. Anything may be used as such "line organic polymer." In order to enable water development or weak alkali water development preferably, line organic polymer which is water, weak alkali water solubility, or swelling nature is chosen. According to a use as water, weak alkali water, or an organic solvent developer, selection use of the line organic polymer is carried out not only as a coat formation agent for forming a recording layer. For example, water development will be attained if water-soluble organic polymer is used. A radical polymer which has a carboxylic acid group in a side chain as such line organic polymer, For example, JP,59-44615,A, JP,54-34327,B, JP,58-12577,B, JP,54-25957,B, JP,54-92723,A, JP,59-53836,A, There are what is indicated in each gazette of JP,59-71048,A, i.e., a methacrylic acid copolymer, an acrylic acid copolymer, an itaconic acid copolymer, a crotonic acid copolymer, a maleic acid copolymer, a partial esterification maleic acid copolymer, etc. A side chain has similarly an acid cellulosic which has a carboxylic acid group. In addition, a thing etc. which made a cyclic anhydride add to a polymer which has a hydroxyl group are useful.

[0049]Especially in these, an acrylic resin which has benzyl or an allyl group, and a carboxyl group in a side chain (meta) is excellent in balance of film strength, sensitivity, and development nature, and preferred.

[0050]JP,7-12004,B, JP,7-120041,B, JP,7-120042,B, JP,8-12424,B, JP,63-287944,A, JP,63-287947,A, Dramatically, since urethane system binder polymer containing an acid radical indicated in each gazette, such as JP,1-271741,A and Japanese Patent Application No. No. 116232 [ten to], is excellent in intensity, it is advantageous in respect of print durability and low exposure fitness.

[0051]Further in addition to this, a polyvinyl pyrrolidone, polyethylene oxide, etc. are useful as water-soluble line organic polymer. In order to raise intensity of a cured film, alcoholic soluble nylon, polyether of 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane and epichlorohydrin, etc. are useful.

[0052]It is 5000 or more preferably about average molecular weight of polymer used by this invention, and is the range of 10,000-300,000 still more preferably, and it is 1000 or more preferably about a number average molecular weight, and is the range of 2000-250,000 still more preferably. One or more is desirable still more preferred, and ranges of polydispersed degree (average molecular weight/number average molecular weight) are 1.1-10.

[0053]As for these polymer, although any may be sufficient as random polymer, block polymer, a graft polymer, etc., it is preferred that it is random polymer.

[0054]Binder polymer used by this invention may be used independently, or it may mix and it may be used. these polymer receives total solids of recording layer coating liquid — 20 to 95 mass % — it is preferably added in a recording layer at a rate of 30 – 90 mass %. When an addition is less than 20 mass % and image formation is carried out, intensity of a picture part runs short. Image formation is not carried out when an addition exceeds 95 mass %. As for a compound which has an ethylenic unsaturated double bond in which a radical polymerization is possible, and line organic polymer, it is preferred to consider it as the range of 1 / 9 – 7/3 with a mass ratio.

[0055](2: Acid crosslinking layer) An acid crosslinking layer which are other suitable modes of a recording

layer in this invention is explained. A compound (acid generator) which generates acid with (E) light or heat, and a compound (cross linking agent) which constructs a bridge with acid which carried out (F) generating are contained in said acid crosslinking layer, and (G) alkali solubility polymer which can react to a cross linking agent under existence of acid for forming a layer containing these is further included in it. In this acid crosslinking layer, acid which an acid generator decomposed and generated with an optical exposure or heating promotes work of a cross linking agent, and the firm structure of cross linkage is formed between cross linking agents or a cross linking agent, and binder polymer, and thereby, alkali solubility falls and it becomes insoluble to a developer. In order to use energy of infrared laser efficiently at this time, into a recording layer, aforementioned (A) infrared absorption agent is blended. Hereafter, each compound contained in this acid crosslinking layer is described in detail.

[0056](E) In an acid generator book embodiment, an acid generator which decomposes with heat and generates acid says a compound which generates acid by irradiating with or heating light of a 200–500-nm wavelength area at not less than 100 **. as said acid generator — a photoinitiator of optical cationic polymerization, a photoinitiator of an optical radical polymerization, an optical decolorizing agent of coloring matter, and optical alterant — or, Compounds etc. which introduced into a main chain or a side chain of polymer a basis or a compound which carries out a pyrolysis and may generate acid, and which generates publicly known compounds and those mixtures, and acid, such as a publicly known acid generator currently used for micro resist etc., are mentioned. As an acid generator, a compound expressed with following general formula (1) – (5) is preferred.

[0057]

[Formula 3]

[0058]Among general formula (1) – (5), R^1 , R^2 , R^4 , and R^5 may be the same, or may differ from each other, and express a with a carbon number of 20 or less which may have a substituent hydrocarbon group. R^3 expresses the with a carbon number of ten or less hydrocarbon group or the with a carbon number of ten or less alkoxy group which may have a halogen atom and a substituent. Ar^1 and Ar^2 may be the same, or may differ from each other, and express a with a carbon number of 20 or less which may have a substituent aryl group. R^6 expresses a with a carbon number of 20 or less which may have a substituent divalent hydrocarbon group. n expresses the integer of 0–4. R^1 , R^2 , R^4 , and R^5 have a preferred hydrocarbon group of the carbon numbers 1–14 among said formula.

[0059]A desirable mode of an acid generator expressed with – (5) is indicated in detail to general formula (1) paragraph-number [which this invention persons proposed previously / JP,2001-142230,A specification] [0197] – [0222]. These compounds are compoundable by a method of a statement to JP,2-100054,A and JP,2-100055,A, for example.

[0060]Onium salt which uses a halogenide, sulfonic acid, etc. as a counter ion can also be mentioned as a (E) acid generator, and what has a structural formula of iodonium salt, sulfonium salt, or diazonium salt especially expressed with following general formula (6) – (8) can be mentioned suitably.

[0061]

[Formula 4]

[0062]X⁻ among general formula (6) – (8) Halide ion, ClO₄⁻, Expressing PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, or R⁷SO₃⁻, R⁷ expresses here a with a carbon number of 20 or less which may have a substituent hydrocarbon group. Ar³ and Ar⁴ express independently a with a carbon number of 20 or less which may have a substituent aryl group, respectively. R⁸, R⁹, and R¹⁰ express a with a carbon number of 18 or less which may have a substituent hydrocarbon group. Such onium salt is indicated as a compound of general formula (I) – (III) to paragraph number [of JP,10-39509,A] [0010] – [0035].

[0063]As an addition of said acid generator, 0.01 – 50 mass % is preferred to total-solids mass of a recording layer, 0.1 – 25 mass % is more preferred, and 0.5 – 20 mass % is the most preferred. If the above-mentioned addition is less than 0.01 mass %, a picture may not be acquired, and when 50 mass % is exceeded, at the time of printing when it is considered as the original edition for lithography, it may be generated by dirt in a nonimage area. An above-mentioned acid generator may be used alone and may be used combining two or more sorts.

[0064](F) Explain a cross linking agent, next a cross linking agent. The following are mentioned as a cross linking agent.

(i) A compound (iii) epoxy compound which has an aromatic-compounds (ii)N-hydroxymethyl group, an N-alkoxy methyl group, or N-acyloxy methyl group replaced by hydroxymethyl group or an alkoxy methyl group [0065]Hereafter, a compound of said (i) – (iii) is explained in full detail.

(i) As aromatic compounds replaced by hydroxymethyl group or an alkoxy methyl group, aromatic compounds or a heterocyclic compound by which poly substitution is carried out by hydroxymethyl group, acetoxymethyl group, or an alkoxy methyl group is mentioned, for example. However, a compound of the shape of resin to which condensation polymerization of phenols known as resole resin and the aldehyde was carried out under basic conditions is also contained. A compound which has a hydroxymethyl group or an alkoxy methyl group especially in a position which adjoins a hydroxy group among aromatic compounds or heterocyclic compounds by which poly substitution was carried out by hydroxymethyl group or an alkoxy methyl group is preferred. A compound which a with a carbon number of 18 or less compound has a preferred alkoxy methyl group, and is especially expressed with following general formula (9) – (12) with aromatic compounds or a heterocyclic compound by which poly substitution was carried out by an alkoxy methyl group is more preferred.

[0066]

[Formula 5]

[0067]

[Formula 6]

[0068]L¹ – L⁸ express independently the hydroxymethyl group or alkoxy methyl group replaced by with a carbon number of 18 or less alkoxy groups, such as methoxymethyl and ethoxymethyl, among general

formula (9) – (12), respectively. These cross linking agents have high bridge construction efficiency, and it is preferred at the point which can improve print durability.

[0069](ii)N- as a compound which has a hydroxymethyl group, an N-alkoxy methyl group, or N-acyloxy methyl group, The European patent public presentation (it is hereafter indicated as "EP-A") No. 0,133,216, A monomer and an oligomer melamineformaldehyde condensate the West German patent No. 3,634,671 and given in each specification of 3,711,264 and a urea-formaldehyde condensate, an alkoxy substituted compound given in the EP-A No. 0,212,482 specification, etc. are mentioned. Especially, the melamineformaldehyde derivative which has at least two isolation N-hydroxymethyl groups, an N-alkoxy methyl group, or N-acyloxy methyl group, for example is preferred, and an N-alkoxy methyl derivative is the most preferred.

[0070](iii). As an epoxy compound, have one or more epoxy groups. An epoxy compound of a monomer, a dimer, oligomer, and the shape of polymer is mentioned, for example, a resultant of bisphenol A and epichlorohydrin, a resultant of low-molecular-weight phenol-formaldehyde resin and epichlorohydrin, etc. are mentioned. In addition, an epoxy resin which is written in each specification of U.S. Pat. No. 4,026,705 and the British patent No. 1,539,192, and is used for it can be mentioned.

[0071]As said cross linking agent, 5 – 80 mass % is preferred to total-solids mass of a recording layer as an addition in a case of using a compound of said (i) – (iii), 10 – 75 mass % is more preferred, and 20 – 70 mass % is the most preferred. When the endurance of a recording layer of an image recording material which will be obtained if the above-mentioned addition is less than 5 mass % may fall and 80 mass % is exceeded, stability at the time of preservation may fall.

[0072]In this mode, a phenol derivative expressed with (iv) following general formula (13) can also be conveniently used as a cross linking agent.

[0073]

[Formula 7]

[0074] Ar^5 expresses aromatic hydrocarbon rings which may have a substituent among a general formula (13), and R^{11} , R^{12} , and R^{13} express a hydrogen atom or a with a carbon number of 12 or less hydrocarbon group. m expresses an integer of 2–4 and n expresses an integer of 1–3. In respect of the availability of a raw material, the benzene ring, a naphthalene ring, or an anthracene ring is preferred as aromatic hydrocarbon rings expressed with said Ar^5 . As the substituent, a halogen atom, a with a carbon number of 12 or less hydrocarbon group, a with a carbon number of 12 or less alkoxy group, a with a carbon number of 12 or less alkylthio group, a with a carbon number of 12 or less alkyl carbamoyl group, a cyano group, a nitro group, a trifluoromethyl group, etc. are preferred. At a point in which high-sensitivity-izing is possible among the above, as Ar^5 , The benzene ring or a naphthalene ring which has as a substituent the benzene ring, a naphthalene ring or a halogen atom, the with a carbon number of six or less hydrocarbon group and the with a carbon number of six or less alkoxy group which do not have a substituent, a with a carbon number of six or less alkylthio group, or a nitro group is more preferred.

[0075]Since it says that composition is easy as said R^{11} and R^{12} , it is preferred that they are a hydrogen atom or a methyl group. Since it says as R^{13} that sensitivity is high, a hydrogen atom or with a carbon

number of seven or less hydrocarbon groups (a methyl group, benzyl, etc.) are preferred. As for m, it is preferred from a composite ease that it is 2 or 3, and, as for n, it is preferred that it is 1 or 2.

[0076]As a cross linking agent, 3 – 70 mass % is preferred to total-solids mass of a recording layer as an addition in a case of using a compound of said (iv), 10 – 60 mass % is more preferred, and 15 – 50 mass % is the most preferred.

[0077](G) As an alkaline-water soluble high molecular compound usable to an acid crosslinking layer concerning alkaline-water soluble high molecular compound this invention, polymer etc. which have a hydroxy aryl group are mentioned to novolak resin or a side chain. As said novolak resin, resin which made phenols and aldehyde condense under acid conditions is mentioned.

[0078]Novolak resin especially obtained from phenol and formaldehyde, for example, m-cresol, novolak resin and p-cresol which are obtained from formaldehyde, and novolak resin obtained from formaldehyde, o-cresol, novolak resin obtained from formaldehyde, octylphenol and novolak resin obtained from formaldehyde, m-/p-mixing cresol and novolak resin obtained from formaldehyde, Novolak resin obtained from a mixture and formaldehyde of phenol/cresol (any of m-, p-, o- or m-/p-, m-/o-, and o-/p-mixing may be sufficient), The high amount novolak resin of polymers etc. of an orthobinding fraction which uses phenol and paraformaldehyde as a raw material, and is produced by making react under high voltage by a sealed state without a catalyst are preferred. Average molecular weight is 800–300,000, and out of a thing of 400–60,000, a number average molecular weight chooses a suitable thing according to the purpose, and should just use said novolak resin.

[0079]Polymer which has a hydroxy aryl group in said side chain is also preferred, and an aryl group which an OH radical combined one or more as a hydroxy aryl group in this polymer is mentioned. As said aryl group, for example, a phenyl group, a naphthyl group, an anthracenyl group, a phenan TORENIRU group, etc. are mentioned, and a viewpoint of the ease of acquisition and physical properties to a phenyl group or a naphthyl group is preferred especially. Polymer containing any one sort in a constitutional unit expressed with a side chain usable to this embodiment by following general formula (14) – (17) as polymer which has a hydroxy aryl group, for example can be mentioned. However, in this invention, it is not limited to these.

[0080]

[Formula 8]

[0081] R^{14} expresses a hydrogen atom or a methyl group among general formula (14) – (17). R^{15} and R^{16} may be the same, or may differ from each other, and express a hydrogen atom, a halogen atom, a with a carbon number of ten or less hydrocarbon group, a with a carbon number of ten or less alkoxy group, or a with a carbon number of ten or less aryloxy group. R^{15} and R^{16} may join together and condense the ring, and may form the benzene ring and a cyclohexane ring. R^{17} expresses a with a single bond or a carbon number of 20 or less divalent hydrocarbon group. R^{18} expresses a with a single bond or a carbon number of 20 or less divalent hydrocarbon group. R^{19} expresses a with a single bond or a carbon number of ten or less divalent hydrocarbon group. Y expresses a single bond, an ether bond, a thioether bond, an ester bond, or an amide bond. p expresses the integer of 1–4. q and r express the integer of 0–3 independently, respectively.

[0082]As these alkali solubility polymers, it is indicated in detail to paragraph number [of a

JP,2001-142230,A specification which applicants for this patent proposed previously] [0130] – [0163]. An alkaline-water soluble high molecular compound usable to this embodiment may be used only by one kind, and may be used combining two or more kinds.

[0083]As an addition of an alkaline-water soluble high molecular compound, 5 – 95 mass % is preferred to total solids of a recording layer, 10 – 95 mass % is more preferred, and 20 – 90 mass % is the most preferred. When an addition of alkaline water soluble resin is less than 5 mass %, the endurance of a recording layer may deteriorate, and image formation may not be carried out if 95 mass % is exceeded.

[0084]As a publicly known recording material which can apply a method of this invention, A negative type image recording material which contains a phenol derivative of a statement in JP,8-276558,A, A negative-mold recording material which contains a diazonium compound of a statement in JP,7-306528,A, . Used polymer which has a heterocycle group which has an unsaturated bond for endocyclic [which is indicated to JP,10-203037,A]. A negative-mold image forming material using crosslinking reaction by an acid catalyst, etc. are mentioned, and a recording layer given in these can be applied to an acid crosslinking layer as a negative-mold recording layer concerning this invention.

[0085]Image formation by infrared laser exposure etc. becomes possible by making (A) infrared absorption agent previously stated to a recording layer of such a mode contain. With an infrared absorption agent used here, the same thing as (A) infrared absorption agent explained in said polymerization curing layer can be used. As content of (A) infrared absorption agent in this mode, 0.01 – 50 mass % is preferred to total-solids mass of a recording layer, 0.1 – 10 mass % is more preferred, in the case of a color, 0.5 – 10 mass % is still more preferred, and when it is paints, 1.0 – 10 mass % is the most preferred. When the above-mentioned content is less than 0.01 mass %, sensitivity may become low, and when 50 mass % is exceeded, it may be generated by dirt in a nonimage area at the time of considering it as the original edition for lithography.

[0086]A thermofusion type non-processor recording layer which are (a 3:thermofusion type non-processor), next other suitable modes of a recording layer in this invention is explained. Said thermofusion type non-processor recording layer is a recording layer which (H) hydrophobic thermally fusible polymer is distributed in (J) hydrophilic-giant-molecules matrix, and hydrophobic polymer fuses with heat of an exposure part, welds mutually, and forms a hydrophobic (parent ink nature) field by polymer, i.e., a picture part. Hereafter, each compound contained in this thermofusion type non-processor recording layer is described in detail.

[0087](H) Particle polymer which can be used for a thermofusion type non-processor recording layer concerning hydrophobic thermally fusible resin particulate this invention has that preferred in which a particle polymer comrade does melting union with heat, the surface is hydrophilic nature and what is distributed to hydrophilic components, such as dampening water, is preferred. As resin which forms particles, for example Polyethylene, polystyrene, Polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, poly(meta) methyl acrylate, poly(meta) ethyl acrylate, poly(meta) butyl acrylate, polyacrylonitrile, polyvinyl acetate, latex of those copolymers, etc. are mentioned as a desirable thing. As particle polymer which has such a hydrophilic surface, What the polymer itself which constitutes particles introduced a hydrophilic radical into a main chain or a side chain of what is hydrophilic nature, and polymer, and gave hydrophilic nature, Although polymer itself includes what is surface hydrophilicity, and a thing which made hydrophilic polymer, such as polyvinyl alcohol and a polyethylene glycol, oligomer, or a hydrophilic low molecular weight compound stick

to the particle polymer surface, and carried out hydrophilization of the surface, it is not limited to these.

[0088]It is mentioned that particle polymer is constituted from a viewpoint of raising film strength of a picture part by polymer which has a thermal reaction nature functional group as other desirable characteristics of particle polymer in a recording layer concerning this invention. An ethylenic unsaturation group which performs a polymerization reaction as the above-mentioned thermal reaction nature functional group. (For example, an acrylyl group, a methacryloyl group, a vinyl group, an allyl group, etc.), A functional group which has active hydrogen atoms which are an isocyanate group which performs an addition reaction or its block body, and its reactional phase hand. (For example, an amino group, hydroxyl, a carboxyl group, etc.), and epoxy groups which similarly perform an addition reaction, An amino group and a carboxyl group which are the reactional phase hand or hydroxyl, a carboxyl group which performs a condensation reaction and hydroxyl or an amino group, an acid anhydride which performs a ring-opening addition reaction and an amino group, or hydroxyl can be mentioned. However, as long as it has a function in which a chemical bond is formed by heating, a functional group which performs what kind of reaction may be sufficient. Introduction to a polymer particulate of these functional groups may be performed at the time of a polymerization, and it may carry out after a polymerization using a polymeric reaction.

[0089]An addition of particle polymer has the preferred range of 50 mass [of recording layer solid content] % - 99 mass %, and it is still more preferred that it is the range of 60 mass % - 95 mass %.

[0090]When using for a recording layer of this invention particle polymer which has the above thermal reaction nature functional groups, a compound which accepts necessity, and starts or promotes these reactions may be added. As a compound which starts or promotes a reaction, a compound which generates a radical or a cation with heat can be mentioned, For example, onium salt, acyl phosphine, an imidesulfonate, etc. having contained a lophine dimer, a trihalomethyl compound, a peroxide, an azo compound, diazonium salt, or a diphenyliodonium salt are mentioned. These compounds can be added in the range of 1 - 20 mass % of recording layer solid content. It is the range of 3 - 10 mass % preferably. Within the limits of this, on-board development nature is not spoiled but a good reaction start or a facilitatory effect is acquired.

[0091](J) The hydrophilic-giant-molecules matrix above-mentioned hydrophobic resin particles are making it distribute in a matrix which consists of hydrophilic resin, and on-board development nature becomes good and a film strength's of the recording layer itself improve further. As hydrophilic resin, what has hydrophilic groups, such as hydroxyl, carboxyl, hydroxyethyl, hydroxypropyl, amino ** aminoethyl, aminopropyl, and carboxymethyl, for example is preferred.

[0092]As an example of hydrophilic resin, gum arabic, casein, gelatin, a starch derivative, Carboxymethyl cellulose and its sodium salt, cellulose acetate, Sodium alginate, vinyl acetate maleic acid copolymers, and styrene maleic acid copolymers. Polyacrylic acid and those salts, polymethacrylic acid, and those salts, A homopolymer and a copolymer of a homopolymer of hydroxyethyl methacrylate and a copolymer, and hydroxyethyl acrylate, A homopolymer and a copolymer of hydroxypropyl methacrylate, A homopolymer and a copolymer of a homopolymer of hydroxypropyl acrylate and a copolymer, and hydroxybutyl methacrylate, A homopolymer of hydroxy butyl acrylate and a copolymer, and polyethylene glycols. Hydroxypropylene polymer, polyvinyl alcohol, and a hydrolysis degree At least 60 mass %, At least preferably A homopolymer of hydrolysis polyvinyl acetate of 80 mass %, a polyvinyl formal, a polyvinyl butyral, a polyvinyl pyrrolidone, and acrylamide and a copolymer, a homopolymer of methacrylamide, and polymer, A homopolymer, a copolymer,

etc. of N-methylolacrylamide can be mentioned.

[0093]An addition to a recording layer of hydrophilic resin has preferred 5 – 40 mass % of recording layer solid content, and its 10 – 30 mass % is still more preferred. Within the limits of this, good on-board development nature and a film strength are obtained. Image recording by infrared laser exposure etc. becomes possible by making (A) infrared absorption agent previously stated to a recording layer of such a mode contain. An infrared absorption agent to be used is the same as that of what was illustrated previously, and an infrared absorption agent can be added to 30 mass % in a recording layer in this mode. It is five to 25 mass % preferably, and is seven to 20 mass % especially preferably. Good sensitivity is obtained within the limits of this.

[0094][Other ingredients] In this invention, various compounds may be further added if needed in addition to these. For example, a color which has big absorption in a light region can be used as colorant of a picture. Paints, such as phthalocyanine pigment, azo pigment, carbon black, and titanium oxide, can also be used conveniently. It is more desirable to add these colorant after image formation, since it is easy to attach distinction of a picture part and a nonimage area. An addition is a rate of 0.01 – 10 mass % to recording layer coating liquid total solids.

[0095]In this invention, when a recording layer is a polymerization curing layer, in order to prevent unnecessary thermal polymerization of a compound which has an ethylenic unsaturated double bond in which a radical polymerization is possible during preparation of coating liquid or preservation, it is desirable to add a small amount of thermal polymerization inhibitors. As a suitable thermal polymerization inhibitor, hydroquinone, p-methoxy phenol, Di-t-butyl-p-cresol, pyrogallol, t-butylcatechol, Benzoquinone, 4,4'-thiobis (3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-methylene bis (4-methyl-6-t-butylphenol), an N-nitroso N-phenylhydroxylamine aluminum salt, etc. are mentioned. An addition of a thermal polymerization inhibitor has about 0.01 mass % – preferred about 5 mass % to mass of all the constituents. If needed, in order to prevent polymerization inhibition by oxygen, behenic acid, a higher-fatty-acid derivative like behenic acid amide, etc. may be added, and it may be made unevenly distributed on the surface of a recording layer in process of desiccation after spreading. An addition of a higher-fatty-acid derivative has about 0.1 mass [of all the constituents] % – preferred about 10 mass %.

[0096]In order to extend the stability of processing to a developing condition in recording layer coating liquid in this invention, An ampholytic surface active agent which is indicated to a nonionic surface active agent, JP,59-121044,A, and JP,4-13149,A which are indicated to JP,62-251740,A or JP,3-208514,A can be added.

[0097]As an example of a nonionic surface active agent, sorbitan tristearate, sorbitan monopalmitate, a sorbitan trio rate, stearic acid monoglyceride, polyoxyethylene nonylphenyl ether, etc. are mentioned.

[0098]As an example of an ampholytic surface active agent, alkyl di(aminoethyl)glycine, An alkylpolyamino ethylglycine hydrochloride, 2-alkyl N-carboxyethyl N-hydroxyethyl imidazolinium betaine, the N-tetradecyl-N, N-betaine type (for example, trade name Amogen K, a product made from the first Industry), etc. are mentioned.

[0099]A rate of occupying in recording layer coating liquid of the above-mentioned nonionic surface active agent and an ampholytic surface active agent has preferred 0.05 – 15 mass %, and is 0.1 to 5 mass % more preferably.

[0100]Into recording layer coating liquid concerning this invention, if needed, in order to give the pliability of

a coat, etc., a plasticizer is added. For example, a polyethylene glycol, tributyl citrate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, dihexyl phthalate, dioctyl phthalate, tricresyl phosphate, tributyl phosphate, trioctyl phosphate, tetrahydrofurfuryl oleate, etc. are used.

[0101]What is necessary is to usually melt each above-mentioned ingredient required for recording layer coating liquid in a solvent, and just to apply on a suitable base material, in order to manufacture a planographic printing original plate of this invention. As a solvent used here, ethylene dichloride, cyclohexanone, Methyl ethyl ketone, methanol, ethanol, propanol, ethylene glycol monomethyl ether, 1-methoxy-2-propanol, 2-methoxy ethyl acetate, 1-methoxy-2-propyl acetate, dimethoxyethane, methyl lactate, Although ethyl lactate, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, tetramethyl urea, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, sulfolane, gamma-butyrolactone, toluene, water, etc. can be mentioned, it is not limited to this. These solvents are used independent or mixing. Concentration of the above-mentioned ingredient (total solids containing an additive agent) in a solvent is one to 50 mass % preferably.

[0102]Although recording layer coverage (solid content) on a base material obtained after spreading and desiccation changes with uses, speaking of a planographic printing original plate, its 0.5 - 5.0 g/m² is generally preferred. As a method of applying, although various methods can be used, bar coating-machine spreading, spin coating, spray coating, curtain spreading, dip spreading, air knife spreading, braid spreading, roll coating, etc. can be mentioned, for example. Apparent sensitivity becomes large as coverage decreases, but the coat characteristic of a recording layer of achieving a function of image recording falls.

[0103][Base material] In a manufacturing method of a planographic printing original plate of this invention, as a base material which can apply said recording layer and a protective film, Are a board-shaped object stable in dimension, and For example, paper, a plastic. Paper which (for example, polyethylene, polypropylene, polystyrene, etc.) laminated, A metal plate, plastic films (for example, aluminum, zinc, copper, etc.). for example, diacetyl cellulose, cellulose triacetate, and cellulose propionate. Cellulose butyrate, cellulose acetate butyrate, a cellulose nitrate, polyethylene terephthalate, Paper or a plastic film etc. in which metal like the above, such as polyethylene, polystyrene, polypropylene, polycarbonate, and a polyvinyl acetal, was laminated or vapor-deposited is mentioned. Polyester film or an aluminum plate is mentioned as a desirable base material.

[0104]As said base material, it is lightweight and it is preferred to use an aluminum plate excellent in surface treatment nature, processability, and corrosion resistance. As quality of an aluminum material with which this purpose is presented, they are JIS 1050 material, JIS 1100 material, JIS 1070 material, an aluminum-Mg system alloy, an aluminum-Mn system alloy, an aluminum-Mn-Mg system alloy, and an aluminum-Zr system alloy. An aluminum-Mg-Si system alloy etc. are mentioned.

[0105]The aluminum plate can perform surface treatments, such as a surface roughening process, on the surface, can apply a recording layer, and can make it a planographic printing original plate. Or it combines and mechanical surface roughening, chemical surface roughening, and electrochemical surface roughening are carried out to a surface roughening process. It is also preferred to perform processing for performing anodizing for securing a surface hard one with a crack, or rising.

[0106]A surface treatment of a base material is explained below. It precedes carrying out surface roughening of the aluminum plate, and degreasing treatment by surface-active agent, organic solvent, or an

alkaline aqueous solution in order to remove surface rolling oil may be performed if needed. In the case of alkali, subsequently, neutralization, desmutting, etc. may be processed with an acidic solution.

[0107]Subsequently, in order to make adhesion of a base material and a recording layer good and to give water retention to a nonimage area, what is called graining processing that carries out surface roughening of the surface of a base material is made. There is a chemical graining method which carries out the surface roughening process of the surface by an etching agent which there are mechanical graining methods, such as sandblasting, and consists of alkali, acid, or those mixtures as a concrete means of this graining approach. Publicly known methods, such as the surface roughening method which make a method of pasting up a granule on an electrochemical graining method and a support material by a method of having adhesives or its effect, and carrying out surface roughening of the surface to them, a continuous band which has detailed unevenness, and a roll stick to a support material by pressure, and transfers unevenness, are applicable.

[0108]These surface roughening methods [like] may be performed combining plurality, and the order, a repetition number, etc. can be chosen arbitrarily. Since smut is generating to the above surface roughening processes, i.e., the surface of a base material produced by carrying out graining processing, in order to remove this smut, it is generally preferred to process rinsing or alkali etching suitably.

[0109]In order to raise abrasion resistance, chemical resistance, and water retention, you make it usually form an oxide film in a base material by anodization, after performing the above pretreatments in using aluminum support.

[0110]If a porous oxide film is formed as an electrolyte used for anodizing of an aluminum plate, anythings can be used and, generally sulfuric acid, phosphoric acid, oxalic acid, chromic acid, or these mixed acid will be used. Concentration of those electrolytes is suitably decided by an electrolytic kind. Since a processing condition of anodization changes variously with an electrolyte to be used, it cannot generally specify, but generally, concentration of an electrolyte is suitable for them, if a 1 to 80% solution and solution temperature are in 5–70 **, the current density 5 – 60 A/dm², the voltage 1–100V, and a range for electrolysis time 10 seconds – 5 minutes. Although more than 1.0 g/m² is preferred for quantity of an anodic oxide film, it is the range of 2.0 – 6.0 g/m² more preferably. Print durability is insufficient in an anodic oxide film being less than 1.0 g/m², or a crack is easily attached to a nonimage area of a planography block, and it becomes easy to produce what is called "crack dirt" in which ink adheres to a portion of a crack at the time of printing.

[0111]Such aluminum support can be used after anodizing with the application of an under coat of processing or recording layer spreading by organic acid or its salt.

[0112]An interlayer for improving the adhesion of a base material and a recording layer may be provided. Generally for improvement in adhesion, an interlayer consists of diazo resin, for example, a phosphoric acid compound etc. which stick to aluminum. An interlayer's thickness must be arbitrary, and when it exposes, it must be the thickness which can perform the upper recording layer and a uniform bonding reaction. Usually, a spreading rate of about one to 100 mg/m² is good by a dry solid, and especially 5 – 40 mg/m² is good. a using rate of diazo resin in an interlayer — 30 to 100 mass % — it is 60 to 100 mass % preferably.

[0113]As the characteristic desirable as a base material for planography blocks, it is 0.10–1.2 micrometers in arithmetical mean deviation of profile. If lower than 0.10 micrometer, a recording layer and adhesion will fall, and a remarkable fall of **-proof will be produced. When larger than 1.2 micrometers, dirt nature at the time of printing will get worse. Furthermore as the depth of shade of a base material, it is 0.15–0.65 as a

reflection density value, When whiter than 0.15, halation at the time of image exposure is too strong, and it interferes with image formation, and when blacker than 0.65, in proof comparison work after development, a picture will be ** and a remarkable thing which has bad proof comparison nature indistinctly.

[0114]A planographic printing original plate manufactured by a method of this invention is recordable with infrared laser. Thermal record by ultraviolet ray lamp or a thermal head is also possible. In this invention, it is preferred that image exposure is carried out with solid state laser and a semiconductor laser which emit infrared rays with a wavelength of 760 to 1200 nm. As for an output of laser, not less than 100 mW is preferred, and in order to shorten exposure time, it is preferred to use a multi-beam laser device. As for exposure time per pixel, it is preferred that it is less than 20 microseconds. As for energy irradiated by recording material, it is preferred that it is 10 – 300 mJ/cm².

[0115]After exposing with infrared laser, an image recording material of this invention is preferably developed with water or an alkaline aqueous solution. In the case of a recording layer including (H) thermally fusible particles and (J) hydrophilic-giant-molecules matrix, since an unexposed part is easily removed by dampening water used for printing, it can also print by equipping a printing machine directly, without passing through such a developing process. As a developing solution, when using an alkaline aqueous solution, as a developing solution and a replenisher of an image recording material of this invention, a publicly known alkaline aqueous solution can be used conventionally. For example, a sodium silicate, the potassium, the 3rd sodium phosphate, the potassium, The ammonium, dibasic sodium phosphate, the potassium, the ammonium, Inorganic alkali salts, such as sodium carbonate, the potassium, the ammonium, sodium bicarbonate, the potassium, the ammonium, way acid sodium, the potassium, the ammonium, sodium hydroxide, the ammonium, the potassium, and the lithium, are mentioned. Monomethylamine, dimethylamine, trimethylamine, monoethyl amine, Diethylamine, triethylamine, monoisopropylamine, diisopropylamine, Organic alkali agents, such as triisopropyl amine, n-butylamine, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, monoisopropanolamine, diisopropanolamine, ethyleneimine, ethylenediamine, and pyridine, are also used. These alkali chemicals are independent or are used combining two or more sorts.

[0116]It is known that a lot of planographic printing original plates can be processed without exchanging a developing solution in a developing tank for a long time by adding solution (replenisher) whose alkali intensity is higher than same thing or a developing solution as a developing solution to a developing solution, in developing negatives using an auto-processor. Also in this invention, this supplement method is applied preferably.

[0117]Various surface-active agents, organic solvents, etc. can be added if needed in order to improve promotion of development nature, control, distribution of development scum, and the ink-attracting properties of a printing plate picture part to a developing solution and a replenisher. As a desirable surface-active agent, an anionic system, a cation system, the Nonion system, and an ampholytic surface active agent are mentioned. Benzyl alcohol etc. are mentioned as a desirable organic solvent. Addition of a polyethylene glycol, its derivative, a polypropylene glycol, or its derivative is also preferred. Nonreducing sugar, such as arabite, sorbitol, and mannite, can also be added.

[0118]Mineral salt system reducing agents, such as sodium salt of hydroquinone, resorcinol, sulfurous acid, or hydrogen sulfite acid and potassium salt, and also organic carboxylic acid, a defoaming agent, and a water softener can also be added to a developing solution and a replenisher if needed.

[0119]After post-processing of the printing plate by which the development was carried out using a developing solution and a replenisher which were described above is carried out by a rinse containing water washing, a surface-active agent, etc., and etchant containing gum arabic and a starch derivative, it is given to an afterbaking process which is a process peculiar to a planographic printing original plate of this invention.

[0120]In recent years, in platemaking / printing industry, an auto-processor for plates for printing is widely used for rationalization of platemaking work, and standardization. This auto-processor sprays and carries out the development of each treating solution pumped up with a pump from a spray nozzle, consisting of a developing section and a post-processing part generally, consisting of a device and each process liquid tank which convey a plate for printing, and a spray device, and conveying an exposed printing plate horizontally. How to make carry out immersion conveyance of the plate for printing with a guide roll in liquid, etc. these days into a process liquid tank with which a treating solution was filled, and process is also known. It can process in such automatic processing, supplementing each treating solution with a replenisher according to a throughput, hours worked, etc. Electrical conductivity can be perceived by a sensor and can also be filled up automatically. What is called disposable mode of processing substantially processed with an intact treating solution is also applicable.

[0121]Presswork can be presented with it after a planography block produced by making it above applies desensitization gum by request. pass a predetermined process by a method of this invention -- a planography block by which image formation was carried out is covered over an offset press etc. -- many -- it is used for printing of several sheets. The printing plate obtained from a planographic printing original plate manufactured by this invention can prevent edge dirt effectively, when printing continuously by controlling a crack generation by decision, etc. using rolled paper like a newspaper.

[0122]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention in detail, this invention is not limited to these.

[Example 1]

(Composition of the cross linking agent A-1) P-aminophenol (1 mol) and sodium acetate (1 mol) are put into a flask with acetone (1 l.), and formic acidchloride (1 mol) is dropped under ice-cooling. It supplies in 5 hours and in ice water, crystal deposition was carried out, the crystal was ****(ed), and A-1-x was obtained with 75% of yield. This A-1-x (0.75 mol) and KOH (0.75 mol), 500 ml of water, Formalin aqueous solution (4.0 mol) is put into a flask 37%, at 50 **, it supplies after 5-hour heating and in 5 l. of acetone, crystal deposition is carried out, and a crystal is ****(ed), and after dissolving this crystal in 100 ml of water, if potassium bisulfate neutralizes, it will crystallize. This was ****(ed) and the object A-1 was obtained with 60% of the overall yield. The structure of the cross linking agent A-1 is as follows.

[0123]

[Formula 9]

[0124](Production of a base material) After carrying out trichloroethylene washing of the 0.30-mm-thick aluminum plate (construction material 1050) and degreasing, the surface was grained using a nylon brush

and the pumice ****- aqueous suspension of 400 meshes, and it often washed with water. It etched into 45 ** 25% sodium hydroxide solution by being immersed for 9 seconds, and after rinsing, this board was immersed in 2 more% HNO_3 for 20 seconds, and was rinsed. The etching quantity on the surface of graining at this time was about 3 g/m^2 . Next, rinsing desiccation was carried out, after using 7% H_2SO_4 as the electrolysis solution for this board and providing the direct-current anodic oxide film of 3 g/m^2 by current density 15 A/dm^2 . Next, the following under coat liquid was applied to this aluminum plate, and it dried for 30 seconds at 80 **. The coating volume after desiccation was 10 mg/m^2 .

<Under coat liquid> and beta-alanine 0.1g and phenylphosphonic acid 0.05g and methanol 40g and pure water 60g[0125](Formation of a recording layer), next the following photosensitive layer coating liquid 1 were prepared, the wire bar was used and applied to the aluminum plate [finishing / the above-mentioned under coat], it dried for 1 minute at 100 ** with the warm air type dryer, and the recording layer was formed. The coating volume after desiccation was 1.4 g/m^2 .

[0126]

<The photosensitive layer coating liquid 1>. - A cross linking agent (mixture of the mass ratios 50/50 of A-1/A-2). 0.6 g - binder polymer (BX-1). 1.4g and an acid generator (SX-1) — 0.2g, infrared absorption agent (IR-1) 0.2g, colorant (VPB-Naps: product made from Hodogaya Chemicals) 0.04g, and silicon system surface-active agent [] — 0.03 g (TEGO GLIDE100 (trade name))

TEGOKE I service company (Tego Chemie Service GmbH) make

- Methyl ethyl ketone 1.2g and methanol 15.8g and 1-methoxy-2-propanol 10.0g[0127]Binder polymer (BX-1) shows Polly p-hydroxystyrene (trade name: Mull Kalinka MH2P, Maruzen Petrochemical Co., Ltd. make). The structure of the cross linking agent (A-2) used for the above-mentioned photosensitive layer coating liquid 1, an acid generator (SX-1), and an infrared absorption agent (IR-1) is as being shown below.

[0128]

[Formula 10]

[0129](Decision) Coiled aluminum support in which the above-mentioned recording layer was formed (0.3 mm in thickness.) The decision edge of the slitting machine for decision of drawing 1 and drawing 2 was used for 800 mm in width for 900 mm in width, the upper blade and the lower blade blew the crevice (CL) between an upper blade and a lower blade to 1 micrometer, the amount of lumps (S) was set as 300 micrometers, and the slit of the both ends was carried out continuously. Then, it cut on 1100 mm of cut length's sheet, and the planographic printing original plate (1) of 800 mm in width and 1100 mm (newspaper 4 page plate size) in length Example 1 was obtained. It was 5 micrometers when the sagging height (Y) of the decision section was measured in super-depth shape measuring microscope VK-8500 (made by KEYENCE).

[0130](Exposure) With the semiconductor laser which emits infrared rays with a wavelength of about 830-850 nm, in the range of 10 mJ/cm^2 - 220 mJ/cm^2 , printing plate energy carried out scanning exposure of the obtained planographic printing original plate (1) so that it might change 10 mJ/cm^2 every. It heat-treated for 15 seconds at 110 ** with the panel heater after exposure.

[0131](Development) The development was carried out after exposure using auto-processor SUTABURON 900N by Fuji Photo Film Co., Ltd., and the planography block (1) was obtained. Developing solution by Fuji

Photo Film Co., Ltd. and DP-4 (1:8 water diluents) was used for preparation liquid, and, as for the developing solution, it used Fuji Photo Film Co., Ltd. make and DP-4RW (1:4 water diluents) for the replenisher. The temperature of the developing bath was 30 **. The finisher used the 1:1 water diluent of FN-6 by Fuji Photo Film Co., Ltd.

[0132][Example 2] In Example 1, the planographic printing original plate (2) and planography block (2) of Example 2 were obtained like Example 1 except having changed the crevice between the upper blades and lower blades of the slitting machine for decision into 25 micrometers. The sagging height (Y) of the decision section was 20 micrometers.

[0133][Comparative example 1] In Example 1, the planographic printing original plate (3) and planography block (3) of the comparative example 1 were obtained like Example 1 except having changed the crevice between the upper blades and lower blades of the slitting machine for decision into 55 micrometers. The sagging height (Y) of the decision section was 100 micrometers.

[0134][Example 3] The following under coat liquid was applied on the same aluminum support as what was used in Example 1, and it dried for 30 seconds at 80 **. The coating volume after desiccation was 10 mg/m².

<Under coat liquid> and 2-aminoethylphosphonic acid 0.5g and methanol 40g and pure water 60g[0135](Composition of polymer) The radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate, N-(p-sulfamoyl phenyl) methacrylamide, and the methacrylic acid was carried out by the usual method, and they were made into polymer. The obtained polymer was made to react to 2-methacryloyloxy-ethyl isocyanate, and the polymer (RB-1) shown in a lower type was obtained. Composition ratio is x:y:z=50:30:20 in a mole ratio. Average molecular weight was 120,000 (polystyrene standard).

[0136](Formation of a recording layer) On the base material in which said under coat was formed, the following photosensitive layer coating liquid 2 was applied with the wire bar, was dried for 45 seconds at 120 ** with the warm air type dryer, and the recording layer was formed. The coverage after desiccation was 1.4 g/m². Structures, such as an infrared absorption agent used for preparation of the photosensitive layer coating liquid 2, are as being shown below.

[0137]

The <photosensitive layer coating liquid 2> and an infrared absorption agent (IR-2). 0.08 g - initiator [onium salt] (KO-1). 0.20 g - initiator [onium salt] (KO-2). 0.10g and JIBENTA erythritol hexa acrylate . 0.50 g 0.50 g - monomer (TM-1). - polymer (RB-1) 1.00g and Victoria — pure blue naphthalene sulfonate 0.04 g -p-methoxy phenol 0.001g and fluorochemical surfactant 0.03 g (the megger fuck F-176, the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

- Methyl ethyl ketone 10g and gamma-butyrolactone 5g and methanol 7g and 1-methoxy-2-propanol 5g[0138]

[Formula 11]

[0139](Decision) Coiled aluminum support in which the above-mentioned recording layer was formed (0.3 mm in thickness.) The decision edge of the slitting machine for decision of drawing 1 and drawing 2 was used for 800 mm in width for 900 mm in width, the upper blade and the lower blade blew the crevice (CL) between an upper blade and a lower blade to 1 micrometer, the amount of lumps (S) was set as 300 micrometers, and

the slit of the both ends was carried out continuously. Then, it cut on 1100 mm of cut length's sheet, and the planographic printing original plate (4) of 800 mm in width and 1100 mm (newspaper 4 page plate size) in length Example 3 was obtained. The sagging height (Y) of the decision section was 5 micrometers.

[0140](Exposure and development) The obtained planographic printing original plate (4) was exposed by printing plate amount-of-energy 80 mJ/cm^2 in Trendsetter3244VFS by Creo. SUTABURON 900NP by Fuji Photo Film Co., Ltd. was used for the auto-processor after exposure and exposure, and the planography block (4) of Example 3 was obtained. The following developing solution [D-1] was taught to the developing solution, it supplied to it as liquid, and the following developing solution [D-2] was made into the replenisher, further, using the 1:1 water diluent of Fuji Photo Film Co., Ltd. make FP-2W as a finisher, developing temperature was processed at 30 ** and developing time was processed in 12 seconds.

[0141]

<A developing solution [D-1]> and the potassium hydrate 3g. - Potassium bicarbonate 1g and potassium carbonate 2g and sodium sulfite 1g and polyethylene-glycol mononaphthyl ether 150g and dibutyl sodium naphthalenesulfonate salt 50g and ethylenediaminetetraacetic acid 4 sodium salt 8g and water 785g[0142]

<A developing solution [D-2]> and the potassium hydrate 6g. - potassium carbonate 2g and sodium sulfite 1g and polyethylene-glycol mono- NAFUTERU ether 150g and dibutyl sodium naphthalenesulfonate salt 50g and hydroxyethanediphosphonic acid potassium salt 4g and silicon TSA-731 (made by Toshiba Silicone) 0.1g and water 786.9g[0143][Example 4] In Example 3, the planographic printing original plate (5) and planography block (5) of Example 4 were obtained like Example 3 except having changed the crevice between the upper blades and lower blades of the slitting machine for decision into 25 micrometers. The sagging height (Y) of the decision section was 20 micrometers.

[0144][Comparative example 2] In Example 3, the planographic printing original plate (6) and planography block (6) of the comparative example 2 were obtained like Example 1 except having changed the crevice between the upper blades and lower blades of the slitting machine for decision into 55 micrometers. The sagging height (Y) of the decision section was 100 micrometers.

[0145][Example 5]

(Production of a base material) In order to remove surface rolling oil for 0.30-mm-thick aluminum Webb (construction material 1050), sodium aluminate solution performed indirect desulfurization fat processing for 50 ** 30 seconds 10%, and sulfuric acid solution performed Kazu Manaka and desmutting processing for 50 ** 30 seconds 30%.

[0146]Subsequently, adhesion of a base material and a recording layer was made good, and graining processing was performed. Keeping 1% of chloride, and the solution containing 0.5% of amyl nitrate at 45 **, and passing an aluminum web in solution. Electrolysis graining was performed by giving anode side quantity of electricity 240 C/dm^2 by an indirect electric supply cell by current density 20 A/dm^2 and the police box waveform of the duty ratio 1:1. Sodium aluminate solution performed the etching process for 50 ** 30 seconds 10% after that, and sulfuric acid solution performed Kazu Manaka and desmutting processing for 50 ** 30 seconds 30%.

[0147]The anodic oxide film of 2.5 g/m^2 was produced by performing electrolytic treatment by direct current of 14 A/dm^2 by an indirect electric supply cell, having used 20% of sulfuric acid solution at 35 ** as an electrolyte, and ****(ing) an aluminum web in an electrolyte. The following under coat liquid was applied to

the produced aluminum support with the wire bar, and it dried for 30 seconds at 90 °C using the warm air type dryer. The amount of clothing after desiccation was 20 mg/m².

[0148]

<Under coat liquid> and 2-methacryloiloxy-ethyl phosphoric acid 0.4g and methanol 20g and ion exchange water 80g[0149](Formation of a recording layer), next the following photosensitive layer coating liquid 3 on the base material in which said under coat was formed, It applies with a wire bar, and it dries for 45 seconds at 120 °C with a warm air type dryer, a recording layer is formed, the following overcoat layer coating liquid is further applied using a slide hopper, and it is 120 °C in a warm air type dryer, and is ***** during 75 seconds. The coverage of the image recording layer was 2.0 g/m², and the coverage of the overcoat layer was 2.3 g/m². The infrared absorption agent (IR-3) and initiator (KO-3) which were used are shown below.

[0150]

The <photosensitive layer coating liquid 3> and an infrared absorption agent (IR-3). 0.10 g 0.15 g – initiator (KO-3). – dipentaerythritol tetraacrylate . 0.20 g – ISOHORONJI isoChina NETO . addition of 0.60g 2-hydroxyethyl acrylate . – Diphenylmethane diisocyanate 1.20 g Hexamethylene di-isocyanate Bis(hydroxymethyl)propionic acid Polyurethane obtained from tetraethylene glycol (presentation mole-ratio =30:20:20:30, average-molecular-weight =120,000)

– Crystal Violet color 0.06g and polymerization inhibitor (cupferron aluminum, Wako Pure Chem make) 0.005g and fluorochemical surfactant 0.03 g (megger fuck KF309, Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

– Methyl ethyl ketone 10g and gamma-butyrolactone 5g and methanol 7g and 1-methoxy-2-propanol 5g[0151]

<The coating liquid for overcoat layers>, and polyvinyl alcohol 2.5 g (the degree %, the degree of polymerization 500 of 98.5 mol of saponification)

– Polyvinyl pyrrolidone 0.5 g (K30, molecular weight 40,000 by Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)

– Nonionic surfactant 0.05 g (EMAREX NP-10 Japanese Emulsion Company make)

– Ion exchange water 96.95g[0152]

[Formula 12]

[0153](Decision) Coiled aluminum support in which the above-mentioned recording layer was formed (0.3 mm in thickness.) The decision edge of the slitting machine for decision of drawing 1 and drawing 2 was used for 800 mm in width for 900 mm in width, the upper blade and the lower blade blew the crevice (CL) between an upper blade and a lower blade to 1 micrometer, the amount of lumps (S) was set as 300 micrometers, and the slit of the both ends was carried out continuously. Then, it cut on 1100 mm of cut length's sheet, and the planographic printing original plate (7) of 800 mm in width and 1100 mm (newspaper 4 page plate size) in length Example 5 was obtained. The sagging height (Y) of the decision section was 5 micrometers.

[0154](Exposure and development) A plate feed unit (SA-L8000), an exposure device (Luxel T-9000CPT), Using the Fuji Photo Film Co., Ltd. CPT output system which comprises a conveyor (T-9000 Conveyor), pre heating and an auto-processor with a pre washer style (FLP-125NFS), and a stocker (ST-1160), image formation was performed and the planography block (7) was obtained. Setting up pre heating so that printing plate temperature might be 120 °C, pre rinsing used tap water. The developing solution composition (V-1) of

the following presentation was taught to the developing section of the auto-processor, and it was kept warm at 30 **. Tap water was taught to the rinsing section, and the finishing gum liquid diluted FP-2W(made by Fuji Photo Film Co., Ltd.):water =1:1 was prepared and used for the finisher part at it.

[0155]

<A developing solution (V-1)>, potassium silicate 0.2 mass % , and potassium carbonate 0.2 mass % and ethylene glycol mononaphthyl ether 3.8 mass % and butyl sodium naphthalenesulfonate 4 Na salt of 1.0 mass % and EDTA 0.1 mass % and water 94.7 mass %[0156][Example 6] In Example 5, the planographic printing original plate (8) and planography block (8) of Example 6 were obtained like Example 1 except having changed the crevice between the upper blades and lower blades of the slitting machine for decision into 25 micrometers. The sagging height (Y) of the decision section was 20 micrometers.

[0157][Comparative example 3] In Example 5, the planographic printing original plate (9) and planography block (9) of the comparative example 3 were obtained like Example 5 except having changed the crevice between the upper blades and lower blades of the slitting machine for decision into 55 micrometers. The sagging height (Y) of the decision section was 100 micrometers.

[0158][Printing and evaluation]

20,000 planography blocks (1) obtained by the <printing> above were printed at 100,000 speeds/o'clock with the offset rotary press using the ink for newspapers (product made from Sakata Ink), and dampening water (Oriental ARUKI, Toyo Ink make).

[0159]<Evaluation> evaluation was performed by observing the crack of an edge part, and the dirt nature of an edge part in the above-mentioned Examples 1-8 and the comparative examples 1-4. The details of evaluation are shown below. A result is shown in Table 1.

[0160]1. About the crack of the crack edge part of an edge part. It evaluated to the edge part (a recording layer and the surface treatment layer portion of a base material) of planographic printing original plate [after decision] (1) - (9) by observing the existence of a crack visually using the SEM scanning electron microscope S-800 type (Made by Hitachi).

[0161]2. About the dirt nature of the dirt nature edge part of an edge part, generating of the dirt in the printing paper surface corresponding to the edge part on the printed matter obtained above was evaluated by observing visually. The valuation basis is as follows.

- It is generated by x dirt which ** dirt which valuation-basis-O dirt has not generated has generated for a while. [0162][Example 7]

(Production of a base material) The 0.30-mm-thick aluminum plate was immersed in the solution which contains 5 g/l of sodium hydroxide in 50 **, and degreasing treatment was performed by rinsing by deionized water. Subsequently, exchange is used in the temperature of 35 **, and the current density of 1200 A/m², Surface roughening of the aluminum plate was electrochemically carried out in the solution containing 4 g/l of chloride, 4 g/l of boric acid, and 5 g/l of Al ion, and it was considered as the surface disposition which has 0.5 mm of average center line granularity (Ra). After washing the aluminum plate which carried out surface roughening by deionized water, in 60 **, for 180 seconds, the etching process was carried out and it washed by deionized water for 30 seconds in 25 ** using the solution containing 300 g/l of sulfuric acid.

[0163]Next, in the temperature of 45 **, the voltage of about 10 v, and the current density of 150 A/m², anodizing is carried out for about 300 seconds in the solution containing 200 g/l of sulfuric acid, After

forming the aluminum₂O₃ anodized layer of 3.00 g/m² in the surface and washing by deionized water, post-processing was carried out using the solution containing polyvinyl phosphonic acid, and using deionized water, it washed for 120 seconds, it dried at 20 **, and aluminum support was obtained.

[0164](Formation of a recording layer) The following photosensitive layer coating liquid 4 was prepared, the support surface was coated in the quantity of 30 g/m² (humid coating amount), and the recording layer was formed by drying it at 35 **.

20 mass % dispersion liquid of the <photosensitive layer coating liquid 4> and polystyrene (particle diameter of 60 nm) 7.5 g (the surface-active agent of 1.5 mass % is added to polystyrene particles dispersion liquid dispersion-stability-ized in deionized water)

- Infrared absorption agent (1 mass % solution of following cyanine dye (I)) 20g and polyacrylic acid 6 g (CARBOPOL WS801 (trade name), 5 mass % solution made from Goodrich)

- Deionized water 66.5g[0165]

[Formula 13]

[0166](Decision) Coiled aluminum support in which the above-mentioned recording layer was formed (0.3 mm in thickness.) The decision edge of the slitting machine for decision of drawing 1 and drawing 2 was used for 800 mm in width for 900 mm in width, the upper blade and the lower blade blew the crevice (CL) between an upper blade and a lower blade to 1 micrometer, the amount of lumps (S) was set as 300 micrometers, and the slit of the both ends was carried out continuously. Then, it cut on 1100 mm of cut length's sheet, and the planographic printing original plate (10) of 800 mm in width and 1100 mm (newspaper 4 page plate size) in length Example 7 was obtained. The sagging height (Y) of the decision section was 5 micrometers.

[0167](Exposure) At the scanning diode laser which emits light at 830 nm in the obtained negative-mold planographic printing original plate (10), it is a scan speed. It exposed on conditions with an output [on 1 m// a second and /, resolution 2540dpi, and the version surface] of 44 mW.

[0168][Example 8] In Example 7, the planographic printing original plate (11) of Example 8 was obtained like Example 1 except having changed the crevice between the upper blades and lower blades of the slitting machine for decision into 25 micrometers. The sagging height (Y) of the decision section was 20 micrometers.

[0169][Comparative example 4] In Example 7, the planographic printing original plate (12) of the comparative example 4 was obtained like Example 7 except having changed the crevice between the upper blades and lower blades of the slitting machine for decision into 55 micrometers. The sagging height (Y) of the decision section was 100 micrometers.

[0170][Printing and evaluation]

Planographic printing original plate [after <printing> described image formation] (10) - (12), without carrying out a development, Printing machine Heidelberg GTO46 was equipped, and rubber base (rubberbase) VS2329 ink (made by Van Son), and when it wetted, it supplied liquid (Rotamatic) and it printed as it is, the unexposed part was removed in early stages of printing. 20,000 sheets were printed at 100,000 speeds/o'clock.

[0171]The crack of an edge part and the dirt nature of the edge part were evaluated like the case of the

<evaluation> above-mentioned examples 1-8 and the comparative examples 1-3. A result is shown in Table 1.

[0172]

[Table 1]

[0173]As shown in Table 1, Examples 1-8 by setting the crevice between the upper blades and lower blades of the slitting machine for decision as 0-30 micrometers, It was checked that generating of a crack can be prevented at the time of decision of a planographic printing original plate, and generating of the dirt in the printing paper surface corresponding to the edge part on printed matter can be prevented.

[0174]

[Effect of the Invention]According to this invention, the manufacturing method of the negative-mold planographic printing original plate excellent in the edge preventable contamination effect corresponding to infrared laser can be provided.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a front view showing an example of the slitting machine for decision.

[Drawing 2]It is a front view showing the physical relationship of an upper blade and a lower blade.

[Drawing 3]It is an enlarged drawing of the A section of drawing 2.

[Drawing 4]It is an important section enlarged drawing showing the cutting part of a planographic printing original plate.

[Description of Notations]

10 The front view showing the slitting machine for decision

12 and 14 Upper blade

16 and 18 Lower blade

20 and 22 Planographic printing original plate

24 Column

26 Pedestal

28 Rail

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-260881

(P2003-260881A)

(43) 公開日 平成15年9月16日 (2003.9.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
B 4 1 N 1/08		B 4 1 N 1/08	2 H 0 9 6
B 2 3 D 19/06		B 2 3 D 19/06	F 2 H 1 1 4
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 3 C 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2002-62219 (P2002-62219)

(22) 出願日 平成14年3月7日 (2002.3.7)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青島 桂太郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム (参考) 2H096 AA06 BA01 EA04 LA30

2H114 AA04 AA08 AA14 AA23 BA02

DA71 EA04 EA06 EA08 FA01

GA01

3C039 CA01 CB35

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エッジ汚れ防止効果に優れた赤外線レーザ対応のネガ型平版印刷版原版の製造方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、赤外線レーザの露光により露光部が疎水性領域となる記録層を設けてなるネガ型平版印刷版原版の製造方法において、前記ネガ型平版印刷版原版を所望のサイズに裁断する際に、裁断用スリッターの上刃と下刃との隙間を、 $0\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ に設定することを特徴とするネガ型平版印刷版原版の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、赤外線レーザの露光により露光部が疎水性領域となる記録層を設けてなるネガ型平版印刷版原版の製造方法において、前記ネガ型平版印刷版原版を所望のサイズに裁断する際に、裁断用スリッターの上刃と下刃との隙間を、 $0\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ に設定することを特徴とするネガ型平版印刷版原版の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷版原版の製造方法に関し、詳しくは印刷時のエッジ汚れ防止効果に優れた赤外線レーザ対応のネガ型平版印刷版原版の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】平版印刷は、インキを受容する親油性領域と、インキを受容せず湿し水を受容する撥インク領域（親水性領域）を有する版材を利用する印刷方法であり、現在では広く感光性の平版印刷版原版（PS版）が用いられている。このPS版を製造する方法としては、一般にシート状或いはコイル状のアルミニウム版に、例えば、砂目立て、陽極酸化、化成処理などの表面処理を単独又は適宜組み合わせさせて施し、ついで記録層塗布液の塗布、乾燥を行って記録層を形成した後、に所望のサイズに裁断する方法が取られている。

【0003】一方、このようなPS版に画像露光及び現像等の処理を施して得られた印刷版を用いた印刷には、一般商業印刷機を用いて印刷版の中サイズよりも小さな紙に印刷を施す場合と、例えば、新聞印刷のように印刷版の中サイズより大きい印刷紙に印刷する場合がある。後者においては、印刷版の全面が印刷面として扱われる。このため、印刷版の裁断面（エッジ部）に付着したインキが印刷紙面に印刷されて汚れとなり（通称「エッジ汚れ」と呼んでいる）、印刷物の商品価値を損なうことがある。特に、赤外線レーザ対応の平版印刷版原版においては、裁断時に瞬間的に発生した熱により、裁断面が硬膜又は融着を起こすことがある。このように硬膜又は融着が生じた部分は、現像後も除去されずに残膜となるため、印刷時にインキが付着しエッジ汚れを引き起こす場合があった。

【0004】エッジ汚れを防止する方法として、例えば、特公昭57-46754号公報に記載されているように、アルミニウムからなる支持体のエッジ部の角をヤスリやナイフで削り取る方法、或いは、特公昭62-61946号公報に記載されているように裁断面に不感脂液を塗布する方法が知られている。

【0005】また、裁断時に発生するバリもエッジ汚れの原因の一つとなっており、特開昭62-19315号公報には、印刷面側にバリを発生させない方法が記載されている。さらに、特開平7-32758号公報には、

裁断端面を印刷面と逆側に曲がった形状にすること、また特開平10-35130号公報には裁断端面を印刷面と逆側にたらし、かつ側面粗さを粗くすることにより、印刷紙面の汚れを改善する提案がなされている。

【0006】しかし、支持体の裁断面の角をヤスリやナイフで削り取る方法では、印刷版を1枚ずつ取り出して削り取らなければならず、大量処理には不適である。また、バリやキズなどインキの付着を引き起こす欠陥があると、削り取った部分にインキが絡んでしまい、結局このインキで印刷紙面が汚れてしまうこともある。また、裁断面に不感脂液を塗布する方法も、印刷版同士がくっついて取扱いが悪くなったり、現像不良を引き起こす場合がある。

【0007】また、裁断のバリを印刷紙面側に発生させないだけでは、印刷条件により汚れ発生が見られることがある。また、裁断端部が下方（印刷面と逆側）に曲がった形状は、汚れは良化傾向にあるものの露光現像を行う製版機上で搬送中、引っかかる問題など、搬送不良の原因となる。

【0008】さらに、裁断端面を垂らした形状では、墨インキに対しては改善効果が顕著にみられるが、マゼンタインク等の一部のインキでは裁断してから時間がたったサンプルに汚れが発生する場合がある。裁断辺角のインキ付着を防止するために裁断端面にだれを形成すると、必然的に表面層が伸びて変形が発生し、記録層及び支持体の表面処理層にクラックが発生することがある。

【0009】表面処理層のクラックに関しては、特開平5-104872号公報に、表面処理層のクラックが汚れの原因（以下、「クラック汚れ」と称する）になることが開示されている。このようなクラックは発生しないことが望ましいが、形状変形にともなう表面層の伸び、ひいてはクラック発生は逆相関の関係となることから、クラックに起因する汚れを減少させることは困難であり改善が望まれていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、エッジ汚れ防止効果に優れた赤外線レーザ対応のネガ型平版印刷版原版の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討の結果、平版印刷版原版を裁断する際に用いられる裁断用スリッターの上刃と下刃との間隔を、所定の範囲に制御することにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、支持体上に、赤外線レーザの露光により露光部が疎水性領域となる記録層を設けてなるネガ型平版印刷版原版の製造方法において、前記平版印刷版原版を所望のサイズに裁断する際に、裁断用スリッターの上刃と下刃との隙間

を、 $0\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ に設定することを特徴とする。本発明においては、裁断用スリッターの上刃と下刃との隙間を上記範囲に設定することにより、平版印刷版原版の裁断時に、エッジ部をクラックの発生を防止し得る形状に裁断することが可能となり、これにより裁断時に発生するクラックに起因する汚れを効果的に防止できる。さらには、裁断時におけるエッジ部の硬膜又は融着の発生をも抑制できる。

【0012】本発明の作用機構は明確でないが、以下のように推測される。支持体を裁断する際、裁断刃により支持体への剪断応力が印加され、支持体が異常に変形する。この変形により支持体が発熱し、発生した熱により記録層の硬膜や融着を引き起こす。また、異常変形によりクラックが発生すると、支持体内部のアルミニウムが表面に露呈し、記録層成分と接触し、高活性のアルミニウムと記録層とが反応し、硬膜や融着を引き起こす。本発明におけるスリッター条件は、剪断応力を緩和し、支持体の異常変形を抑制するものと考えられる。

【0013】なお、本発明により得られる平版印刷版原版におけるネガ型の記録層としては、以下のものが好適に挙げられる。

(1：重合硬化層) 赤外線吸収剤と、ラジカル発生剤(ラジカル重合開始剤)と、発生したラジカルにより重合反応を引き起こすラジカル重合性化合物と、を含有するもの。

(2：酸架橋層) 赤外線吸収剤と、光又は熱により酸を発生する化合物(以下、適宜、酸発生剤と称する)と、発生した酸により架橋する化合物(以下、適宜、架橋剤と称する)と、を含有するもの。

(3：熱溶融型無処理系) 親水性高分子化合物を含むマトリックス中に分散された疎水性熱溶融性樹脂微粒子を含有することを特徴とするもの。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のネガ型平版印刷版原版の製造方法について詳細に説明する。先ず、本発明の特徴である平版印刷版原版の裁断方法について説明する。

【0015】〔平版印刷版原版の裁断〕本発明の方法により製造される平版印刷版原版は、通常、支持体上に記録層等を塗設した後、コイル状に巻き取られるので、これを裁断用スリッターで所望の大きさに裁断する必要がある。

【0016】以下、好ましい裁断用スリッターの実施の形態を示す図面とともに本発明の平版印刷版原版の裁断方法を詳説する。図1は、平版印刷版原版を裁断する裁断用スリッター10の裁断部の正面図である。同図に示す裁断用スリッター10には、材質SKH11の上刃12、14、12と、材質粉末ハイスの下刃16、18、16とが所定の間隔をもって設置され、これらの刃によって2条の平版印刷版原版20、22の対向する2辺部が裁断される。この裁断用スリッター10は、1条の原

反ウエブから2条の平版印刷版原版20、22を裁断する構造となっている。また、両側に配置された上刃12、12と下刃16、16とは、コラム24に支持されている。このコラム24は、基台26上に設置されたレール28上に支持されており、レール28に沿って平版印刷版原版20、22の幅方向にスライド移動自在となっている。したがって、平版印刷版原版20、22のサイズに対応してコラム24がスライド移動される。

【0017】平版印刷版原版20、22の印刷面(この場合上側)にバリを発生させないため、下刃16、18、16が製品面を受ける位置よりも、上刃12、14、12が耳屑側に配置される。また、中央部は平版印刷版原版20、22の耳屑を抜く形態となるため上刃14は相反した向きに合わされた位置に刃組され、それぞれ下刃18に向かって刃先を向けるよう刃組される。

【0018】図2は、上刃12と下刃16との位置関係を示す正面図である。図2において、下刃16には上刃12との間隔を規定するスペーサ32が配置されている。このスペーサ32は外径が下刃16と略同径であり、上刃12の食い込み分だけ凹状の逃げ溝32Aが形成されている。

【0019】本発明においては、図3に示す上刃12と下刃16の隙間(CL)、及び上刃14と下刃18の隙間(CL)を、 $0\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ とすることを要し、これにより、図4に示す平版印刷版原版20上側のエッジ部4における記録層及び支持体の表面処理層部分にクラックが入らない形状とすることができる。上刃12と下刃16の隙間(CL)及び上刃14と下刃18の隙間(CL)は、 $0\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $0\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

【0020】図4において、Yは断面形状のダレ高さを示し、本発明においては、 $0\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $0\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

【0021】本発明の製造方法により、平版印刷版原版20を上記の如く裁断することで、平版印刷版原版20のエッジ部4における記録層及び支持体の表面処理層にクラックが入ることを防止することができ、記録層の不要な残膜が発生して印刷汚れが生じることを防ぐことができる。また、裁断時のエッジ部4における硬膜又は融着の発生をも抑制できる。

【0022】クラックの観察にはSEM 走査型電子顕微鏡S-800型(株)日立製作所製)を使用することができる。図4に示す断面形状のダレ高さ(Y)は、超深度形状測定顕微鏡VK-8500(キーエンス製)で測定可能である。

【0023】次に、本発明の製造方法により得られるネガ型平版印刷版原版について詳細に説明する。

【0024】〔記録層〕本発明の製造方法により得られる平版印刷版原版は、赤外線レーザの露光により露光部

が疎水性領域となる記録層を設けてなる。該記録層は、赤外線レーザー照射部が硬化、或いは表面性状の変化により画像部(親油性領域)を形成するネガ型の記録層であれば、いずれのものも適用することができるが、本発明においては、重合硬化層、酸架橋層、及び、熱溶融型無処理系が好適に挙げられる。

【0025】(1:重合硬化層)本発明における記録層の好適な態様である重合硬化層について説明する。前記重合硬化層には、(A)赤外線吸収剤と、(B)ラジカル発生剤(ラジカル重合開始剤)と、発生したラジカルにより重合反応を起こして硬化する(C)ラジカル重合性化合物と、を含有し、好ましくは(D)バインダーポリマーを含有する。赤外線吸収剤が吸収した赤外線を熱に変換し、この際発生した熱により、オニウム塩等のラジカル重合開始剤が分解し、ラジカルを発生する。ラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有し、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれ、発生したラジカルにより連鎖的に重合反応が生じ、硬化する。以下、この重合硬化層に含有される各化合物について詳細に述べる。

【0026】(A)赤外線吸収剤

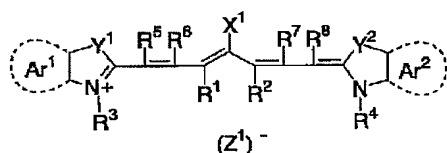
前記重合硬化層には、赤外線を発するレーザーで画像記録可能な構成を有する。このような記録層には、赤外線吸収剤を用いることが好ましい。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、ラジカル発生剤や酸発生剤が分解し、ラジカルや酸を発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

【0027】染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、例えば、特開平10-39509号公報の段落番号[0050]～[0051]に記載のものを挙げることができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式(I)で示されるシアニン色素が最も好ましい。

【0028】

【化1】

一般式(I)



【0029】一般式(I)中、X¹は、ハロゲン原子、又はX²-L¹を示す。ここで、X²は酸素原子又は、硫

黄原子を示し、L¹は、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、R¹及びR²は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R¹とR²とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。Ar¹、Ar²は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。Y¹、Y²は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、

(Z¹)⁻は、対アニオンを示す。ただし、R¹～R⁸のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、(Z¹)⁻は必要ない。好ましい(Z¹)⁻は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0030】本発明において、好適に用いることのできる一般式(I)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969明細書の段落番号[0017]～[0019]に記載されたものを挙げることができる。

【0031】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0032】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。これらの顔料の詳細は、特開平10-39509号公報の段落番号[0052]～[0054]に詳細に記載されており、これらを本発明にも適用することができる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0033】本態様の記録層中における、上述の染料又は顔料の含有量としては、記録層の全固形分質量に対し、0.01～50質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましく、さらに染料の場合には、0.5～10質量%が最も好ましく、顔料の場合には、1.0～

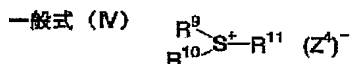
10質量%が最も好ましい。前記含有量が、0.01質量%未満であると、感度が低くなることがあり、50質量%を超えると、平版印刷用原版とした場合の非画像部に汚れが発生することがある。

【0034】(B) ラジカル発生剤

前記重合硬化層に好適に用いられるラジカル発生剤(ラジカルを発生する化合物)としては、オニウム塩が挙げられ、具体的には、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩である。これらのオニウム塩は酸発生剤としての機能も有するが、後述するラジカル重合性化合物と併用する際には、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(II)～(IV)で表されるオニウム塩である。

【0035】

【化2】



【0036】一般式(II)中、 Ar^3 と Ar^4 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(\text{Z}^2)^-$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0037】一般式(III)中、 Ar^5 は、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。

$(\text{Z}^3)^-$ は $(\text{Z}^2)^-$ と同義の対イオンを表す。

【0038】一般式(IV)中、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭

素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(\text{Z}^4)^-$ は $(\text{Z}^2)^-$ と同義の対イオンを表す。

【0039】本発明において、好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特開2001-133969明細書の段落番号[0030]～[0033]に記載されたものを挙げることができる。

【0040】本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版的取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0041】これらのオニウム塩は、記録層塗布液の全固形分に対し0.1～50質量%、好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは1～20質量%の割合で記録層塗布液中に添加することができる。添加量が0.1質量%未満であると感度が低くなり、また50質量%を超えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらのオニウム塩は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらのオニウム塩は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0042】(C) ラジカル重合性化合物

前記重合硬化層に使用されるラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類及びチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又

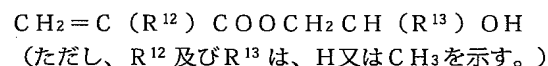
はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類及びチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0043】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物であるアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、マレイン酸エステルの具体例は、特開2001-133969明細書の段落番号【0037】～【0042】に記載されており、これらを本発明にも適用することができる。

【0044】その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号の各公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号の各公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報に記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0045】また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(V)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0046】一般式(V)



【0047】これらのラジカル重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な記録材料の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上がこのましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、さらに、異なる官能数・異なる重合性基を有する化合物(例えば、アクリル酸エステル系化合物、メタクリル酸エステル系化合物、スチレン系化合物等)を組み合わせて用いることで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感度や膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、記録層中の他の成分(例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等)との相溶性、分

散性に対しても、ラジカル重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上化合物の併用によって、相溶性を向上させることがある。また、支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。画像記録層中のラジカル重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましくない相分離が生じたり、画像記録層の粘着性による製造工程上の問題(例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良)や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、ラジカル重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5～80質量%、好ましくは20～75質量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、ラジカル重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0048】(D) バインダーポリマー

重合硬化型の記録層には、さらにバインダーポリマーを使用することが親水性向上の観点から好ましい。バインダーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像或いは弱アルカリ水現像を可能とするために、水或いは弱アルカリ水可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、記録層を形成するための皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水或いは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0049】特にこれらの中で、ベンジル基又はアリル基と、カルボキシル基を側鎖に有する(メタ)アクリル樹脂が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0050】また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平

8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等の各公報に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

【0051】さらにこの他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) -プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

【0052】本発明で使用するポリマーの質量平均分子量については、好ましくは5000以上であり、さらに好ましくは1万~30万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは2000~25万の範囲である。多分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1~1.0の範囲である。

【0053】これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0054】本発明で使用するバインダーポリマーは単独で用いても混合して用いてもよい。これらポリマーは、記録層塗布液の全固形分に対し20~95質量%、好ましくは30~90質量%の割合で記録層中に添加される。添加量が20質量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95質量%を超える場合は、画像形成されない。またラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機ポリマーは、質量比で1/9~7/3の範囲とするのが好ましい。

【0055】(2:酸架橋層)本発明における記録層の他の好適な態様である酸架橋層について説明する。前記酸架橋層には、(E)光又は熱により酸を発生する化合物(酸発生剤)と、(F)発生した酸により架橋する化合物(架橋剤)とを含有し、さらに、これらを含有する層を形成するための、酸の存在下で架橋剤と反応しうる(G)アルカリ可溶性ポリマーを含む。この酸架橋層においては、照射又は加熱により、酸発生剤が分解して発生した酸が、架橋剤の働きを促進し、架橋剤同士或いは架橋剤とバインダーポリマーとの間で強固な架橋構造が形成され、これにより、アルカリ可溶性が低下して、現像剤に不溶となる。このとき、赤外線レーザーのエネルギーを効率よく使用するため、記録層中には前記(A)赤外線吸収剤が配合される。以下、この酸架橋層に含有される各化合物について詳細に述べる。

【0056】(E)酸発生剤

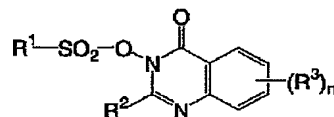
本実施の形態において、熱により分解して酸を発生する酸発生剤は、200~500nmの波長領域の光を照射

する又は100℃以上に加熱することにより、酸を発生する化合物をいう。前記酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、或いは、マイクロレジスト等を使用されている公知の酸発生剤等、熱分解して酸を発生しうる、公知の化合物及びそれらの混合物、酸を発生する基又は化合物をポリマーの主鎖若しくは側鎖に導入した化合物等が挙げられる。酸発生剤としては、下記一般式(1)~(5)で表される化合物が好ましい。

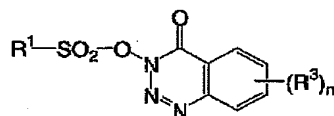
【0057】

【化3】

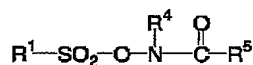
一般式(1)



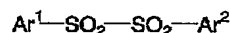
一般式(2)



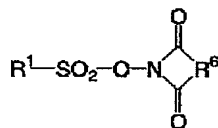
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



【0058】一般式(1)~(5)中、R¹、R²、R⁴及びR⁵は、同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数20以下の炭化水素基を表す。R³は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数10以下の炭化水素基又は炭素数10以下のアルコキシ基を表す。Ar¹、Ar²は、同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素数20以下のアリアル基を表す。R⁶は、置換基を有していてもよい炭素数20以下の2価の炭化水素基を表す。nは、0~4の整数を表す。前記式中、R¹、R²、R⁴及びR⁵は、炭素数1~14の炭化水素基が好ましい。

【0059】一般式(1)~(5)で表される酸発生剤の好ましい態様は、本発明者らが先に提案した特開2001-142230明細書段落番号[0197]~[0

222]に詳細に記載されている。これらの化合物は、例えば、特開平2-100054号、特開平2-100055号に記載の方法により合成することができる。

【0060】また、(E)酸発生剤として、ハロゲン化物やスルホン酸等を対イオンとするオニウム塩も挙げることができ、中でも、下記一般式(6)～(8)で表されるヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩のいずれかの構造式を有するものを好適に挙げることができる。

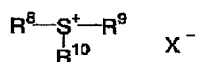
【0061】

【化4】

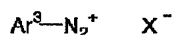
一般式(6)



一般式(7)



一般式(8)



【0062】一般式(6)～(8)中、 X^- は、ハロゲン化物イオン、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 又は R^7SO_3^- を表し、ここで、 R^7 は、置換基を有していてもよい炭素数20以下の炭化水素基を表す。 Ar^3 、 Ar^4 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数20以下のアリール基を表す。 R^8 、 R^9 、 R^{10} は、置換基を有していてもよい炭素数18以下の炭化水素基を表す。このようなオニウム塩は、特開平10-39509号公報の段落番号【0010】～【0035】に一般式(I)～(III)の化合物として記載されている。

【0063】前記酸発生剤の添加量としては、記録層の

全固形分質量に対し0.01～50質量%が好ましく、0.1～25質量%がより好ましく、0.5～20質量%が最も好ましい。上記添加量が、0.01質量%未満であると、画像が得られないことがあり、50質量%を超えると、平版印刷用原版とした時の印刷時において非画像部に汚れが発生することがある。上述の酸発生剤は単独で使用してもよいし、2種以上を組合わせて使用してもよい。

【0064】(F)架橋剤

次に、架橋剤について説明する。架橋剤としては、以下のものが挙げられる。

(i) ヒドロキシメチル基若しくはアルコキシメチル基で置換された芳香族化合物

(ii) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物

(iii) エポキシ化合物

【0065】以下、前記(i)～(iii)の化合物について詳述する。

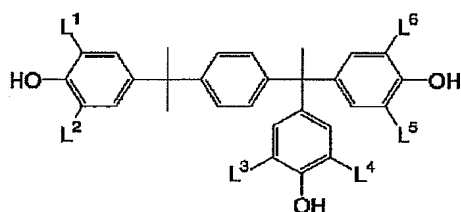
(i) ヒドロキシメチル基若しくはアルコキシメチル基で置換された芳香族化合物としては、例えば、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基若しくはアルコキシメチル基でポリ置換されている芳香族化合物又は複素環化合物が挙げられる。但し、レゾール樹脂として知られるフェノール類とアルデヒド類とを塩基性条件下で縮重合させた樹脂状の化合物も含まれる。ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基でポリ置換された芳香族化合物又は複素環化合物のうち、中でも、ヒドロキシ基に隣接する位置にヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を有する化合物が好ましい。また、アルコキシメチル基でポリ置換された芳香族化合物又は複素環化合物では、中でも、アルコキシメチル基が炭素数18以下の化合物が好ましく、下記一般式(9)～(12)で表される化合物がより好ましい。

【0066】

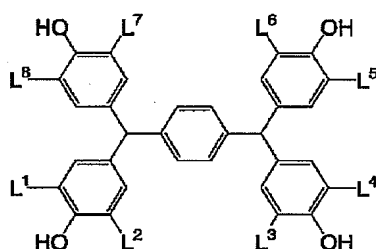
【化5】

15

16



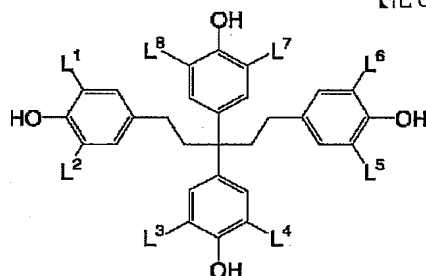
一般式 (9)



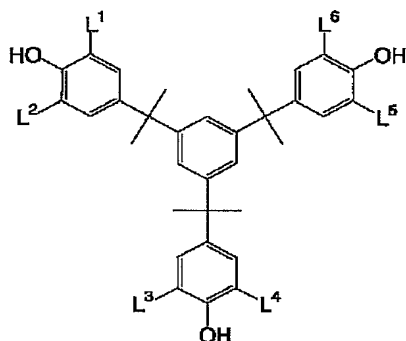
一般式 (10)

【0067】

【化6】



一般式 (11)



一般式 (12)

【0068】一般式(9)～(12)中、 $L^1 \sim L^8$ は、それぞれ独立に、メトキシメチル、エトキシメチル等の、炭素数18以下のアルコキシ基で置換されたヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。これらの架橋剤は、架橋効率がよく、耐刷性を向上できる点で好ましい。

【0069】(ii) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開(以下、「EP-A」と示す)第0,133,216号、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号の各明細書に記載の、単量体及びオリゴマー—メラミン—ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素—ホルムアルデヒド縮合

物、EP-A第0,212,482号明細書に記載のアルコキシ置換化合物等が挙げられる。なかでも、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン—ホルムアルデヒド誘導体が好ましく、N-アルコキシメチル誘導体が最も好ましい。

【0070】(iii) エポキシ化合物としては、1以上のエポキシ基を有する、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物が挙げられ、例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール—ホルムアルデヒド樹脂とエピクロロヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4,026,705号、英国特許第1,

40

50

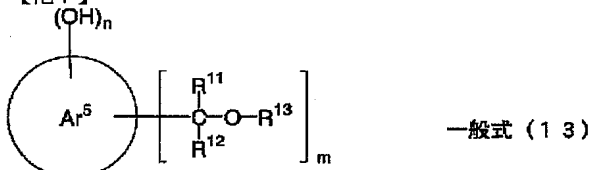
539, 192号の各明細書に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0071】前記架橋剤として、前記(i)～(iii)の化合物を用いる場合の添加量としては、記録層の全固形分質量に対し5～80質量%が好ましく、10～75質量%がより好ましく、20～70質量%が最も好ましい。上記添加量が、5質量%未満であると、得られる画像記録材料の記録層の耐久性が低下することがあり、80質量%を超えると、保存時の安定性が低下することがある。

【0072】本態様においては、架橋剤として、(iv)下記一般式(13)で表されるフェノール誘導体も好適に使用することができる。

【0073】

【化7】



【0074】一般式(13)中、 Ar^5 は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表し、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、水素原子又は炭素数12以下の炭化水素基を表す。 m は2～4の整数を表し、 n は1～3の整数を表す。原料の入手性の点で、前記 Ar^5 で表される芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環が好ましい。また、その置換基としては、ハロゲン原子、炭素数12以下の炭化水素基、炭素数12以下のアルコキシ基、炭素数12以下のアルキルチオ基、炭素数12以下のアルキルカルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基等が好ましい。上記のうち、高感度化が可能である点で、 Ar^5 としては、置換基を有していないベンゼン環、ナフタレン環、或いは、ハロゲン原子、炭素数6以下の炭化水素基、炭素数6以下のアルコキシ基、炭素数6以下のアルキルチオ基又はニトロ基等を置換基として有するベンゼン環又はナフタレン環がより好ましい。

【0075】前記 R^{11} 及び R^{12} としては、合成が容易であるという理由から、水素原子又はメチル基であることが好ましい。 R^{13} としては、感度が高いという理由から、水素原子又は炭素数7以下の炭化水素基(メチル基、ベンジル基、等)が好ましい。さらに、合成の容易さから、 m は2又は3であることが好ましく、 n は1又

は2であることが好ましい。

【0076】架橋剤として、前記(iv)の化合物を用いる場合の添加量としては、記録層の全固形分質量に対し3～70質量%が好ましく、10～60質量%がより好ましく、15～50質量%が最も好ましい。

【0077】(G)アルカリ水可溶性高分子化合物
本発明に係る酸架橋層に使用可能なアルカリ水可溶性高分子化合物としては、ノボラック樹脂や側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマー等が挙げられる。前記ノボラック樹脂としては、フェノール類とアルデヒド類を酸性条件下で縮合させた樹脂が挙げられる。

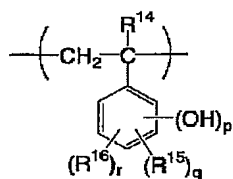
【0078】中でも、例えば、フェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、 m -クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、 p -クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、 o -クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、 o -クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、 m - p 混合クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、フェノール/クレゾール(m -, p -, o -又は m -/ p -, m -/ o -, o -/ p -混合のいずれでもよい)の混合物とホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂や、フェノールとパラホルムアルデヒドとを原料とし、触媒を使用せず密閉状態で高圧下、反応させて得られるオルソ結合率の高い高分子量ノボラック樹脂等が好ましい。前記ノボラック樹脂は、質量平均分子量が800～300,000で、数平均分子量が400～60,000のものの中から、目的に応じて好適なものを選択して用いればよい。

【0079】また、前記側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマーも好ましく、該ポリマー中のヒドロキシアリール基としては、OH基が1以上結合したアリール基が挙げられる。前記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基等が挙げられ、中でも、入手の容易性及び物性の観点から、フェニル基又はナフチル基が好ましい。本実施の形態に使用可能な、側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマーとしては、例えば、下記一般式(14)～(17)で表される構成単位のうちのいずれか1種を含むポリマーを挙げることができる。但し、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0080】

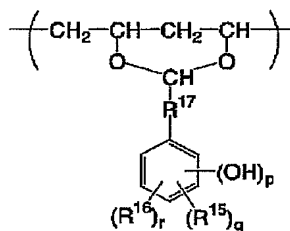
【化8】

19

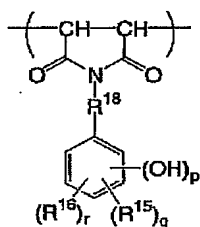


一般式 (14)

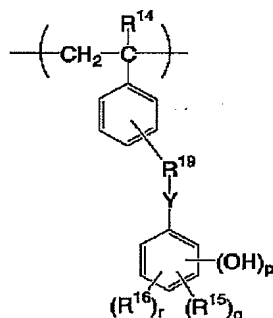
20



一般式 (15)



一般式 (16)



一般式 (17)

【0081】一般式(14)～(17)中、 R^{14} は、水素原子又はメチル基を表す。 R^{15} 及び R^{16} は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数10以下の炭化水素基、炭素数10以下のアルコキシ基又は炭素数10以下のアリールオキシ基を表す。また、 R^{15} と R^{16} が結合、縮環してベンゼン環やシクロヘキサン環を形成していてもよい。 R^{17} は、単結合又は炭素数20以下の2価の炭化水素基を表す。 R^{18} は、単結合又は炭素数20以下の2価の炭化水素基を表す。 R^{19} は、単結合又は炭素数10以下の2価の炭化水素基を表す。 Y は、単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合又はアミド結合を表す。 p は、1～4の整数を表す。 q 及び r は、それぞれ独立に0～3の整数を表す。

【0082】これらのアルカリ可溶性高分子としては、本願出願人らが先に提案した特開2001-142230明細書の段落番号[0130]～[0163]に詳細に記載されている。本実施の形態に使用可能なアルカリ水可溶性高分子化合物は、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上を組合わせて使用してもよい。

【0083】アルカリ水可溶性高分子化合物の添加量としては、記録層の全固形分に対し5～95質量%が好ましく、10～95質量%がより好ましく、20～90質量%が最も好ましい。アルカリ水可溶性樹脂の添加量が、5質量%未満であると、記録層の耐久性が劣化することがあり、95質量%を超えると、画像形成されないことがある。

【0084】また、本発明の方法が適用できる公知の記録材料としては、特開平8-276558号公報に記載のフェノール誘導体を含有するネガ型画像記録材料、特開平7-306528号公報に記載のジアゾニウム化合物を含有するネガ型記録材料、特開平10-203037号公報に記載されている環内に不飽和結合を有する複素環基を有するポリマーを用いた、酸触媒による架橋反応を利用したネガ型画像形成材料などが挙げられ、これらに記載の記録層を本発明に係るネガ型記録層としての酸架橋層に適用することができる。

【0085】このような態様の記録層に、先に述べた(A)赤外線吸収剤を含有させることにより、赤外線レーザー照射等による画像形成が可能となる。ここで用いられる赤外線吸収剤とは、前記重合硬化層において説明した(A)赤外線吸収剤と同様のものを用いることができる。本態様における(A)赤外線吸収剤の含有量としては、記録層の全固形分質量に対し、0.01～50質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましく、さらに染料の場合には、0.5～10質量%が最も好ましく、顔料の場合には、1.0～10質量%が最も好ましい。上記含有量が、0.01質量%未満であると、感度が低くなることがあり、50質量%を超えると、平版印刷用原版とした場合の非画像部に汚れが発生することがある。

【0086】(3：熱溶融型無処理系)次に、本発明における記録層の他の好適な態様である熱溶融型無処理系記録層について説明する。前記熱溶融型無処理系記録層

は、(H)疎水性熱溶融性ポリマーが(J)親水性高分子マトリックス中に分散され、露光部の熱により疎水性のポリマーが溶融し、互いに融着してポリマーによる疎水性(親インク性)領域、即ち、画像部を形成する記録層である。以下、この熱溶融型無処理系記録層に含有される各化合物について詳細に述べる。

【0087】(H)疎水性熱溶融性樹脂微粒子

本発明に係る熱溶融型無処理系記録層に使用できる微粒子ポリマーは、微粒子ポリマー同志が熱により溶融合体するものが好ましく、その表面は親水性で、湿し水等の親水性成分に分散するものが好ましい。微粒子を形成する樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニルや、それらの共重合体のラテックス等が好ましいものとして挙げられる。このような親水性表面を有する微粒子ポリマーとしては、微粒子を構成するポリマー自体が親水性であるもの、ポリマーの主鎖

或いは側鎖に親水性基を導入して親水性を付与したものなど、ポリマー自体が表面親水性であるものや、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどの親水性ポリマー又はオリゴマー、又は親水性低分子化合物を微粒子ポリマー表面に吸着させて表面を親水化したものを包含するが、これらに限定されるものではない。

【0088】本発明に係る記録層中の微粒子ポリマーの他の好ましい特性として、画像部の膜強度を向上させるという観点から、微粒子ポリマーが熱反応性官能基を有するポリマーにより構成されることが挙げられる。上記の熱反応性官能基としては、重合反応を行うエチレン性不飽和基(例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など)、付加反応を行うイソシアナート基又はそのブロック体、その反応相手である活性水素原子を有する官能基(例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基など)、同じく付加反応を行うエポキシ基、その反応相手であるアミノ基、カルボキシル基又はヒドロキシル基、縮合反応を行うカルボキシル基とヒドロキシル基若しくはアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物とアミノ基若しくはヒドロキシル基などを挙げることができる。しかし、加熱により化学結合が形成される機能を有するものであれば、どのような反応を行う官能基でもよい。これらの官能基のポリマー微粒子への導入は、重合時に行ってもよいし、重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

【0089】また、微粒子ポリマーの添加量は、記録層固形分の50質量%~99質量%の範囲が好ましく、60質量%~95質量%の範囲であることがさらに好ましい。

【0090】本発明の記録層に、上記のような熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーを用いる場合、必要に応

じてこれらの反応を開始又は促進する化合物を添加してもよい。反応を開始又は促進する化合物としては、熱によりラジカル又はカチオンを発生するような化合物を挙げることができる。例えば、ロフィンダイマー、トリハロメチル化合物、過酸化物、アゾ化合物、ジアゾニウム塩又はジフェニルヨードニウム塩などを含んだオニウム塩、アシルホスフィン、イミドスルホナートなどが挙げられる。これらの化合物は、記録層固形分の1~20質量%の範囲で添加することができる。好ましくは3~10質量%の範囲である。この範囲内で、機上現像性を損なわず、良好な反応開始又は促進効果が得られる。

【0091】(J)親水性高分子マトリックス

上記疎水性樹脂微粒子は親水性樹脂からなるマトリックス中に分散させることで、機上現像性が良好となり、さらに記録層自体の皮膜強度も向上する。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル、カルボキシル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、アミノ、アミノエチル、アミノプロピル、カルボキシメチルなどの親水基を有するものが好ましい。

【0092】親水性樹脂の具体例として、アラビアゴ

ム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロース及びそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類及びそれらの塩、ポリメタクリル酸類及びそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、ならびに加水分解度が少なくとも60質量%、好ましくは少なくとも80質量%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー等を挙げることができる。

【0093】親水性樹脂の記録層への添加量は、記録層固形分の5~40質量%が好ましく、10~30質量%がさらに好ましい。この範囲内で、良好な機上現像性と皮膜強度が得られる。このような態様の記録層に、先に述べた(A)赤外線吸収剤を含有させることにより、赤外線レーザ照射等による画像記録が可能となる。用いる赤外線吸収剤は先に例示したものと同様であり、赤外線吸収剤は、本態様では、記録層中に30質量%まで添加することができる。好ましくは5~25質量%であり、

特に好ましくは7～20質量%である。この範囲内で、良好な感度を得られる。

【0094】〔その他の成分〕本発明では、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別がつきやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、記録層塗布液全固形分に対し、0.01～10質量%の割合である。

【0095】また、本発明においては、記録層が重合硬化層である場合、塗布液の調製中或いは保存中においてラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約0.01質量%～約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1質量%～約10質量%が好ましい。

【0096】また、本発明における記録層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0097】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0098】両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。

【0099】上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の記録層塗布液中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0100】さらに、本発明に係る記録層塗布液中には、必要に応じて、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0101】本発明の平版印刷版原版を製造するには、通常、記録層塗布液に必要な上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布すればよい。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1～50質量%である。

【0102】また塗布、乾燥後に得られる支持体上の記録層塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に0.5～5.0g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録の機能を果たす記録層の皮膜特性は低下する。

【0103】〔支持体〕本発明の平版印刷版原版の製造方法において前記記録層及び保護膜を塗布可能な支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプ

ラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられる。

【0104】前記支持体としては、軽量で表面処理性、加工性、耐食性に優れたアルミニウム板を使用することが好ましい。この目的に供されるアルミニウム材質としては、JIS 1050材、JIS 1100材、JIS 1070材、Al-Mg系合金、Al-Mn系合金、Al-Mn-Mg系合金、Al-Zr系合金、Al-Mg-Si系合金などが挙げられる。

【0105】アルミニウム板は表面に粗面化処理等の表面処理を行い、記録層を塗布して平版印刷版原版とすることが出来る。粗面化処理には、機械的粗面化、化学的粗面化、電気化学的粗面化が単独又は組み合わせて行われる。また、表面のキズ付き難さを確保するための陽極酸化処理を行ったり、親水性を増すための処理を行うことも好ましい。

【0106】以下に支持体の表面処理について説明する。アルミニウム板を粗面化するに先立ち、必要に応じ、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われてもよい。アルカリの場合、次いで酸性溶液中で中和、スマット除去などの処理を行ってもよい。

【0107】次いで支持体と記録層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理がなされている。この砂目立て処理法の具体的手段としては、サンドブラスト等の機械的砂目立て方法があり、またアルカリ又は酸或いはそれらの混合物からなるエッチング剤で表面を粗面化処理する化学的砂目立て方法がある。また、電気化学的砂目立て方法、支持体材料に、粒状体を接着剤又はその効果を有する方法で接着させて表面を粗面化する方法や、微細な凹凸を有する連続帯やロールを支持体材料に圧着させて凹凸を転写する粗面化方法等公知の方法を適用できる。

【0108】これらのような粗面化方法は複数を組み合わせて行ってもよく、その順序、繰り返し数などは任意に選択することができる。前述のような粗面化処理すなわち砂目立て処理して得られた支持体の表面には、スマットが生成しているので、このスマットを除去するために適宜水洗或いはアルカリエッチング等の処理を行うことが一般的に好ましい。

【0109】アルミニウム支持体を用いる場合には、前述のような前処理を施した後、通常、耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させる。

【0110】アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、珪酸、クロム酸或いはこれらの混酸が用いられ

る。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲にあれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0~6.0g/m²の範囲である。陽極酸化皮膜が1.0g/m²未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0111】このようなアルミニウム支持体は陽極酸化処理後に有機酸又はその塩による処理又は、記録層塗布の下塗り層を適用して用いることができる。

【0112】なお支持体と記録層との密着性を高めるための中間層を設けてもよい。密着性の向上のためには、一般に中間層は、ジアゾ樹脂や、例えばアルミニウムに吸着するリン酸化合物等からなっている。中間層の厚さは任意であり、露光した時に、上層の記録層と均一な結晶形成反応を行い得る厚みでなければならない。通常、乾燥固体で約1~100mg/m²の塗布割合がよく、5~40mg/m²が特に良好である。中間層中におけるジアゾ樹脂の使用割合は、30~100質量%、好ましくは60~100質量%である。

【0113】平版印刷版用支持体として好ましい特性としては、中心線平均粗さで0.10~1.2μmである。0.10μmより低いと記録層と密着性が低下し、著しい耐刷の低下を生じてしまう。1.2μmより大きい場合、印刷時の汚れ性が悪化してしまう。さらに支持体の色濃度としては、反射濃度値として0.15~0.65であり、0.15より白い場合、画像露光時のハレーションが強すぎ画像形成に支障をきたしてしまい、0.65より黒い場合、現像後の検版作業において画像が見難く、著しく検版性が悪いものとなってしまう。

【0114】本発明の方法により製造された平版印刷版原版は、赤外線レーザで記録できる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。レーザの出力は100mW以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザデバイスを用いることが好ましい。また、1画素あたりの露光時間は20μ秒以内であることが好ましい。記録材料に照射されるエネルギーは10~300mJ/cm²であることが好ましい。

【0115】赤外線レーザにより露光した後、本発明の画像記録材料は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。また、(H)熱溶解性微粒子と(J)親水性高分子マトリックスを含む記録層の場合には、印

刷に使用する湿し水により容易に未露光部が除去されるため、このような現像工程を経ずに直接印刷機に装着して印刷を行なうこともできる。現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0116】さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じもの又は、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【0117】現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。好ましい有機溶剤としてはベンジルアルコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。また、アラビット、ソルビット、マンニット等の非還元糖を添加することもできる。

【0118】さらに、現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸又は亜硫酸水素酸のナトリウム塩及びカリウム塩等の無機塩系還元剤、さらに有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0119】上記記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理されたのち、本発明の平版印刷版原版に特有の工程である後加熱工程に付される。

【0120】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0121】以上のようにして得られた平版印刷版は、所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができる。本発明の方法により、所定の工程を経て画像形成された平版印刷版はオフセット印刷機等にかけてられ、多数枚の印刷に用いられる。本発明により製造された平版印刷版原版より得られる印刷版は、裁断によるクラック発生等が抑制されることにより、新聞紙のようなロール紙を使用して連続的に印刷する場合においても、エッジ汚れを効果的に防止できる。

【0122】

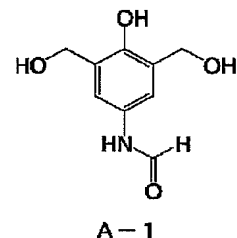
【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】

（架橋剤A-1の合成）p-アミノフェノール（1mol）、酢酸ナトリウム（1mol）をアセトン（1リットル）と共にフラスコに入れ、ギ酸クロリド（1mol）を氷冷下、滴下する。5時間後、氷水中に投入して結晶析出させ、結晶をろ取し、A-1-xを収率75%で得た。このA-1-x（0.75mol）とKOH（0.75mol）、水500ml、37%ホルマリン水溶液（4.0mol）をフラスコに入れ、50℃で5時間加熱後、アセトン5リットル中に投入し、結晶析出させ、結晶をろ取し、水100mlにこの結晶を溶解後、硫酸水素カリウムで中和すると結晶化する。これをろ取し、目的物A-1を全収率60%で得た。架橋剤A-1の構造は以下の通りである。

【0123】

【化9】



【0124】（支持体の作製）厚さ0.30mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミストーン水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、さらに2% HNO_3 に20秒間浸漬して水洗した。この時

<下塗り液>

・ β -アラニン	0.1 g
・フェニルホスホン酸	0.05 g
・メタノール	40 g
・純水	60 g

【0125】（記録層の形成）次に、下記感光層塗布液1を調製し、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて100℃

<感光層塗布液1>

・架橋剤（A-1/A-2の質量比50/50の混合物）	0.6 g
・バインダーポリマー（BX-1）	1.4 g
・酸発生剤（SX-1）	0.2 g
・赤外線吸収剤（IR-1）	0.2 g
・着色剤（VPB-Naps：保土ヶ谷化学（株）製）	0.04 g
・ケイ素系界面活性剤	0.03 g
（TEGO GLIDE100（商品名） テゴケミーサービス社（Tego Chemie Service GmbH）製）	
・メチルエチルケトン	1.2 g
・メタノール	15.8 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	10.0 g

【0127】なお、バインダーポリマー（BX-1）は、ポリ-p-ヒドロキシスチレン（商品名：マルカリンカーMH2P、丸善石油化学（株）製）を示す。上記感光層塗布液1に使用した架橋剤（A-2）、酸発生剤

の砂目立て表面のエッチング量は約3 g/m²であった。次にこの板を7% H_2SO_4 を電解液として電流密度15 A/dm²で3 g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は10 mg/m²であった。

で1分間乾燥して記録層を形成した。乾燥後の被覆量は1.4 g/m²であった。

【0126】

（SX-1）及び赤外線吸収剤（IR-1）の構造は以下に示す通りである。

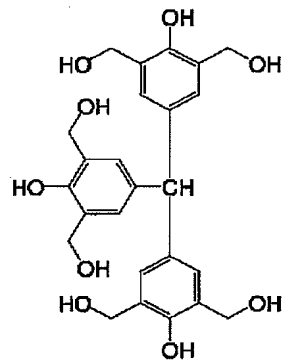
【0128】

【化10】

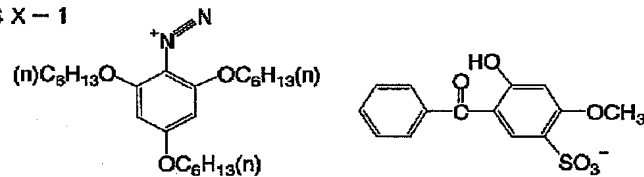
31

32

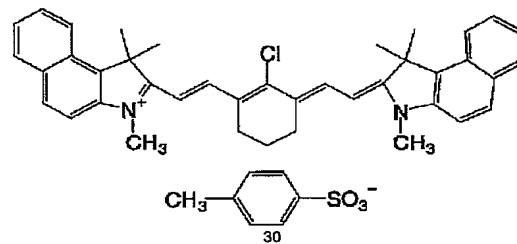
A-2



S X-1



I R-1



【0129】（裁断）上記記録層を形成したコイル状のアルミニウム支持体（厚さ0.3mm、幅900mm）を幅800mmに、図1の裁断用スリッターと図2の裁断刃を用いて、上刃と下刃との隙間（CL）を1μmに、上刃と下刃のかみ込み量（S）を300μmに設定して、両端を連続してスリットした。その後、カット長1100mmのシートに切断し、幅800mm、長さ1100mm（新聞4頁版サイズ）の実施例1の平版印刷版原版（1）を得た。なお、裁断断面のダレ高さ（Y）を、超深度形状測定顕微鏡VK-8500（キーエンス製）にて測定したところ、5μmであった。

【0130】（露光）得られた平版印刷版原版（1）を、波長830～850nm程度の赤外線を発する半導体レーザで版面エネルギーが10mJ/cm²～220mJ/cm²の範囲で、10mJ/cm²づつ変化するように、走査露光した。露光後、パネルヒーターにて、110℃で15秒間加熱処理した。

【0131】（現像処理）露光後、富士写真フイルム（株）製自動現像機スタブロン900Nを用い現像処理し、平版印刷版（1）を得た。現像液は、仕込み液に富

士写真フイルム（株）製現像液、DP-4（1：8の水希釈液）、補充液に富士写真フイルム（株）製、DP-4RW（1：4の水希釈液）を用いた。現像浴の温度は30℃とした。また、フィニッシャーは、富士写真フイルム（株）製FN-6の1：1水希釈液を用いた。

【0132】〔実施例2〕実施例1において、裁断用スリッターの上刃と下刃の隙間を25μmに変更した以外は実施例1と同様にして、実施例2の平版印刷版原版（2）及び平版印刷版（2）を得た。なお、裁断断面のダレ高さ（Y）は、20μmであった。

【0133】〔比較例1〕実施例1において、裁断用スリッターの上刃と下刃の隙間を55μmに変更した以外は実施例1と同様にして、比較例1の平版印刷版原版（3）及び平版印刷版（3）を得た。裁断断面のダレ高さ（Y）は、100μmであった。

【0134】〔実施例3〕実施例1で用いたものと同様のアルミニウム支持体上に、下記下塗り液を塗布し、80℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は10mg/m²であった。

<下塗り液>

- ・ 2-アミノエチルホスホン酸
- ・ メタノール
- ・ 純水

【0135】（ポリマーの合成）2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-（p-スルファモイルフェニル）メタクリルアミド及びメタクリル酸を、通常の方法によりラジカル重合しポリマーとした。さらに、得られたポリマーを2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートと反応させ、下式に示すポリマー（RB-1）を得た。組成比はモル比で $x : y : z = 50 : 30 : 20$ である。質量平均分子量は12万（ポリスチレン標準）で

<感光層塗布液2>

- ・ 赤外線吸収剤（IR-2）
- ・ 開始剤［オニウム塩］（KO-1）
- ・ 開始剤［オニウム塩］（KO-2）
- ・ ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート
- ・ モノマー（TM-1）
- ・ ポリマー（RB-1）
- ・ ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩
- ・ p-メトキシフェノール
- ・ フッ素系界面活性剤
（メガファックF-176、大日本インキ化学工業（株）製）
- ・ メチルエチルケトン
- ・ γ -ブチロラクトン
- ・ メタノール
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール

【0138】

0.5 g
40 g
60 g

あった。

【0136】（記録層の形成）下記感光層塗布液2を前記下塗り層を形成した支持体上に、ワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて120℃で45秒間乾燥して記録層を形成した。乾燥後の塗布量は1.4 g/m²であった。なお、感光層塗布液2の調製に用いた赤外線吸収剤などの構造は以下に示す通りである。

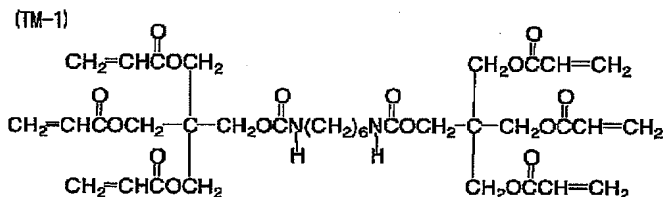
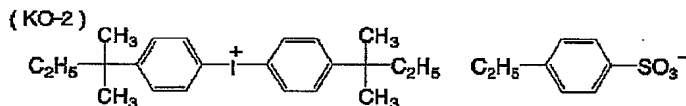
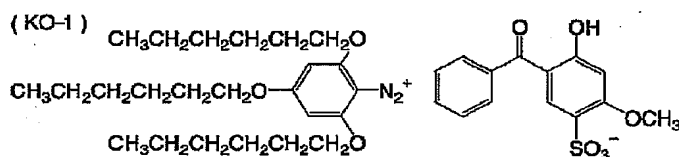
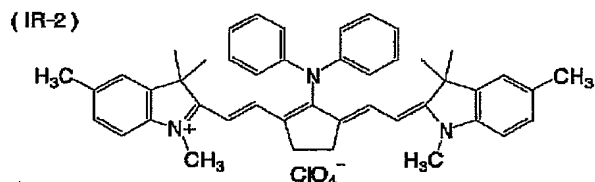
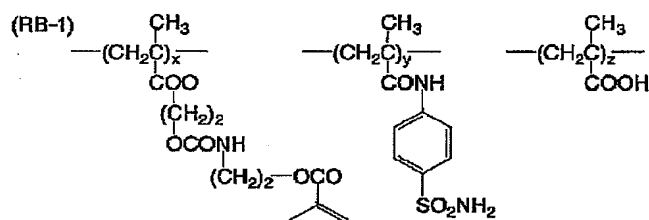
【0137】

0.08 g
0.20 g
0.10 g
0.50 g
0.50 g
1.00 g
0.04 g
0.001 g
0.03 g
10 g
5 g
7 g
5 g

【化11】

35

36



【0139】(裁断) 上記記録層を形成したコイル状のアルミニウム支持体(厚さ0.3mm、幅900mm)を幅800mmに、図1の裁断用スリッターと図2の裁断刃を用いて、上刃と下刃との隙間(CL)を1μmに、上刃と下刃のかみ込み量(S)を300μmに設定して、両端を連続してスリットした。その後、カット長1100mmのシートに切断し、幅800mm、長さ1100mm(新聞4頁版サイズ)の実施例3の平版印刷版原版(4)を得た。裁断断面のダレ高さ(Y)は、5 40 μmであった。

【0140】(露光及び現像) 得られた平版印刷版原版

<現像液[D-1]>

- ・水酸化カリウム
- ・炭酸水素カリウム
- ・炭酸カリウム
- ・亜硫酸ナトリウム
- ・ポリエチレングリコールモノナフチルエーテル
- ・ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩
- ・エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム塩

(4)をCreo社(株)製Trendsetter3244VFSにて、版面エネルギー量80mJ/cm²にて露光した。露光後、露光後、富士写真フイルム

(株)製スタブロン900NPを自動現像機に用いて、実施例3の平版印刷版(4)を得た。現像液には、下記現像液[D-1]を仕込み液として投入し、下記現像液[D-2]を補充液とし、さらに、富士写真フイルム(株)製FP-2Wの1:1水希釈液をフィニッシャーとして用い、現像温度を30℃、現像時間を12秒で処理した。

【0141】

3g
1g
2g
1g
150g
50g
8g

37

38

・水

785 g

【0142】

<現像液 [D-2]>

・水酸化カリウム	6 g
・炭酸カリウム	2 g
・亜硫酸ナトリウム	1 g
・ポリエチレングリコールモノナフテルエーテル	150 g
・ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩	50 g
・ヒドロキシエタンジホスホン酸カリウム塩	4 g
・シリコンTSA-731 (東芝シリコン社(株)製)	0.1 g
・水	786.9 g

【0143】〔実施例4〕実施例3において、裁断用スリッターの上刃と下刃の間隙を25 μm に変更した以外は実施例3と同様にして、実施例4の平版印刷版原版(5)及び平版印刷版(5)を得た。裁断断面のダレ高さ(Y)は、20 μm であった。

【0144】〔比較例2〕実施例3において、裁断用スリッターの上刃と下刃の間隙を55 μm に変更した以外は実施例1と同様にして、比較例2の平版印刷版原版(6)及び平版印刷版(6)を得た。裁断断面のダレ高さ(Y)は、100 μm であった。

【0145】〔実施例5〕

(支持体の作製)厚さ0.30mmのアルミニウムウェブ(材質1050)を、表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0146】次いで支持体と記録層の密着性を良好にし、砂目立て処理を行った。1%の塩酸と0.5%の硝

酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度20 A/dm²、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量240 C/dm²を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0147】さらに、電解質として硫酸20%水溶液を35℃で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより14 A/dm²の直流で電解処理を行うことで2.5 g/m²の陽極酸化皮膜を作製した。作製したアルミニウム支持体に下記下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被服量は20 mg/m²であった。

【0148】

<下塗り液>

・2-メタクリロイルオキシエチルリン酸	0.4 g
・メタノール	20 g
・イオン交換水	80 g

【0149】(記録層の形成)次に、下記感光層塗布液3を、前記下塗り層を形成した支持体上に、ワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて120℃で45秒間乾燥して記録層を形成し、さらに、下記オーバーコート層塗布液をスライドホッパーを用いて塗布し、温風式乾燥

装置にて120℃で75秒間乾燥した。尚、画像記録層の塗布量は2.0 g/m²であり、オーバーコート層の塗布量は2.3 g/m²であった。用いた赤外線吸収剤(IR-3)と開始剤(KO-3)を以下に示す。

【0150】

<感光層塗布液3>

・赤外線吸収剤(IR-3)	0.10 g
・開始剤(KO-3)	0.15 g
・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート	0.20 g
・イソホロンジイソシナネートと 2-ヒドロキシエチルアクリレートの付加物	0.60 g
・ジフェニルメタンジイソシアネートと ヘキサメチレンジイソシアネートと ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸と テトラエチレングリコールから得られるポリウレタン (組成モル比=30:20:20:30、質量平均分子量=12万)	1.20 g
・クリスタルバイオレット染料	0.06 g

39

40

- ・重合禁止剤（クペロンA1、和光純薬（株）製） 0.005 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.03 g
（メガファックKF309、大日本インキ化学工業（株）製）
- ・メチルエチルケトン 10 g
- ・γ-ブチロラクトン 5 g
- ・メタノール 7 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 5 g

【0151】

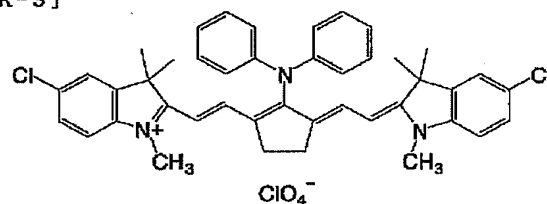
<オーバーコート層用塗布液>

- ・ポリビニルアルコール 2.5 g
（ケン化度98.5モル%、重合度500）
- ・ポリビニルピロリドン 0.5 g
（K30、東京化成工業（株）製 分子量4万）
- ・非イオン性界面活性剤 0.05 g
（EMAREX NP-10 日本エマルジョン社（株）製）
- ・イオン交換水 96.95 g

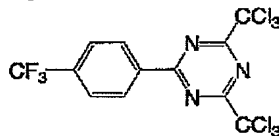
【0152】

【IR-3】

【化12】



【KO-3】



【0153】（裁断）上記記録層を形成したコイル状のアルミニウム支持体（厚さ0.3mm、幅900mm）を幅800mmに、図1の裁断用スリッターと図2の裁断刃を用いて、上刃と下刃との隙間（CL）を1μmに、上刃と下刃のかみ込み量（S）を300μmに設定して、両端を連続してスリットした。その後、カット長1100mmのシートに切断し、幅800mm、長さ1100mm（新聞4頁版サイズ）の実施例5の平版印刷版原版（7）を得た。裁断断面のダレ高さ（Y）は、5μmであった。

【0154】（露光及び現像）版材供給装置（SA-L8000）、露光装置（Luxel T-9000CTP）、コンベア（T-9000 Conveyor）、

<現像液（V-1）>

- ・ケイ酸カリウム 0.2質量%
- ・炭酸カリウム 0.2質量%
- ・エチレングリコールモノナフチルエーテル 3.8質量%
- ・ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム 1.0質量%

プレ加熱とプレ水洗機構付き自動現像機（FLP-125NFS）、ストッカー（ST-1160）より成る富士写真フイルム（株）CTP出力システムを用いて、画像形成を行い、平版印刷版（7）を得た。プレ加熱は、版面温度が120℃になるように設定し、プレ水洗は水道水を用いた。また、自動現像機の現像部に、下記組成の現像液組成物（V-1）を仕込み、30℃に保温した。水洗部には、水道水を仕込み、フィニッシャー部には、FP-2W（富士写真フイルム（株）製）：水＝1：1希釈したフィニッシングガム液を仕込んで用いた。

【0155】

- ・EDTAの4Na塩
- ・水

【0156】〔実施例6〕実施例5において、裁断用スリッターの上刃と下刃の隙間を25 μ mに変更した以外は実施例1と同様にして、実施例6の平版印刷版原版(8)及び平版印刷版(8)を得た。裁断断面のダレ高さ(Y)は、20 μ mであった。

【0157】〔比較例3〕実施例5において、裁断用スリッターの上刃と下刃の隙間を55 μ mに変更した以外は実施例5と同様にして、比較例3の平版印刷版原版(9)及び平版印刷版(9)を得た。裁断断面のダレ高さ(Y)は、100 μ mであった。

【0158】〔印刷及び評価〕

<印刷>上記で得られた平版印刷版(1)を、オフセット輪転印刷機にて、新聞用インキ(阪田インキ(株)製)と湿し水(東洋アルキー、東洋インキ(株)製)とを用いて、10万枚/時のスピードで2万枚印刷した。

【0159】<評価>評価は、上記実施例1~8及び比較例1~4において、エッジ部のクラック及びエッジ部の汚れ性を観察することにより行った。評価の詳細を以下に示す。また、結果を表1に示す。

【0160】1. エッジ部のクラック

エッジ部のクラックについては、裁断後の平版印刷版原版(1)~(9)のエッジ部(記録層及び支持体の表面処理層部分)に対し、SEM 走査型電子顕微鏡S-800型((株)日立製作所製)を用いてクラックの有無を目視で観察することにより評価した。

【0161】2. エッジ部の汚れ性

エッジ部の汚れ性については、上記で得られた印刷物上のエッジ部に対応する印刷紙面における汚れの発生を、目視で観察することにより評価した。評価基準は以下の通りである。

<感光層塗布液4>

- | | |
|--|-------|
| ・ポリスチレン(粒径60nm)の20質量%分散液
(ポリスチレン微粒子に対して1.5質量%の界面活性剤を加え、
脱イオン水中に分散安定化した分散液) | 7.5g |
| ・赤外線吸収剤(下記シアニン染料(I)の1質量%溶液) | 20g |
| ・ポリアクリル酸
(CARBOPOL WS801(商品名)、
Goodrich社製の5質量%水溶液) | 6g |
| ・脱イオン水 | 66.5g |

【0165】

—評価基準—

- 汚れが発生していない
- △ 汚れが少し発生している
- × 汚れが発生している

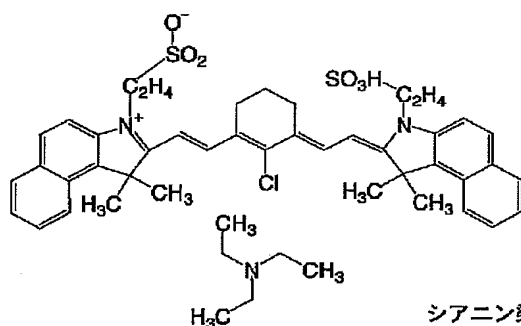
【0162】〔実施例7〕

(支持体の作製)厚さが0.30mmのアルミニウム板を、50℃において5g/lの水酸化ナトリウムを含有する水溶液に浸漬し、脱イオン水で濯ぐことにより脱脂処理を行なった。次いで、35℃の温度及び1200A/m²の電流密度において交流を用い、4g/lの塩酸、4g/lの硼酸及び5g/lのアルミニウムイオンを含有する水溶液中でアルミニウム板を電気化学的に粗面化し、0.5mmの平均中心線粗さ(Ra)を有する表面性状とした。粗面化したアルミニウム板を脱イオン水で洗浄した後、300g/lの硫酸を含有する水溶液を用い、60℃において180秒間、エッチング処理し、25℃において30秒間、脱イオン水で洗浄した。

【0163】次に、200g/lの硫酸を含有する水溶液中で、45℃の温度、約10Vの電圧及び150A/m²の電流密度において約300秒間、陽極酸化処理して、表面に3.00g/m²のAl₂O₃陽極酸化層を形成し、脱イオン水で洗浄した後、ポリビニルホスホン酸を含有する溶液を用いて後処理し、脱イオン水を用いて20℃で120秒間洗浄し、乾燥してアルミニウム支持体を得た。

【0164】(記録層の形成)下記感光層塗布液4を調製し、支持体表面に30g/m²(湿潤コーティング量)の量でコーティングし、35℃でそれを乾燥することにより記録層を形成した。

【化13】



シアニン染料 (1)

10

【0166】(裁断) 上記記録層を形成したコイル状のアルミニウム支持体(厚さ0.3mm、幅900mm)を幅800mmに、図1の裁断用スリッターと図2の裁断刃を用いて、上刃と下刃との隙間(CL)を1 μ mに、上刃と下刃のかみ込み量(S)を300 μ mに設定して、両端を連続してスリットした。その後、カット長1100mmのシートに切断し、幅800mm、長さ1100mm(新聞4頁版サイズ)の実施例7の平版印刷版原版(10)を得た。裁断断面のダレ高さ(Y)は、

5 μ mであった。

【0167】(露光) 得られたネガ型平版印刷版原版(10)を830nmで発光する走査ダイオードレーザーで、走査速度1m/秒、解像度2540dpi、版表面上の出力44mWの条件で露光した。

【0168】〔実施例8〕実施例7において、裁断用スリッターの上刃と下刃の隙間を25 μ mに変更した以外は実施例1と同様にして、実施例8の平版印刷版原版(11)を得た。裁断断面のダレ高さ(Y)は、20 μ mであった。

【0169】〔比較例4〕実施例7において、裁断用スリッターの上刃と下刃の隙間を55 μ mに変更した以外は実施例7と同様にして、比較例4の平版印刷版原版(12)を得た。裁断断面のダレ高さ(Y)は、100 μ mであった。

【0170】〔印刷及び評価〕

<印刷> 上記画像形成後の平版印刷版原版(10)～(12)を、現像処理することなく、印刷機Heidelberg GTO46に装着し、ゴムベース(rubberbase)VS2329インキ(Van Son社製)及び湿し液(Rotamatic)を供給してそのまま印刷を行なったところ、印刷の初期に未露光部が除去された。さらに、10万枚/時のスピードで2万枚印刷した。

【0171】<評価> 上記実施例1～8及び比較例1～3の場合と同様にして、エッジ部のクラック、及び、エッジ部の汚れ性について評価した。結果を表1に示す。

【0172】

【表1】

	上刃と下刃の隙間 (CL) μ m	かみ込み量 (S) μ m	ダレ高さ (Y) μ m	エッジ部 のクラック	エッジ部 の汚れ性
実施例1	1	300	5	なし	○
実施例2	25	300	20	なし	○
比較例1	55	300	100	あり	×
実施例3	1	300	5	なし	○
実施例4	25	300	20	なし	○
比較例2	55	300	100	あり	×
実施例5	1	300	5	なし	○
実施例6	25	300	20	なし	○
比較例3	55	300	100	あり	×
実施例7	1	300	5	なし	○
実施例8	25	300	20	なし	○
比較例4	55	300	100	あり	×

【0173】表1に示されるように、実施例1～8は、裁断用スリッターの上刃と下刃の隙間を0～30 μ mに設定することにより、平版印刷版原版の裁断時にクラックの発生を防止することができ、また、印刷物上のエッジ部に対応する印刷紙面における汚れの発生を防止することが確認された。

【0174】

【発明の効果】 本発明によれば、エッジ汚れ防止効果に優れた赤外線レーザー対応のネガ型平版印刷版原版の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 裁断用スリッターの一例を示す正面図である。

【図2】 上刃と下刃との位置関係を示す正面図である。

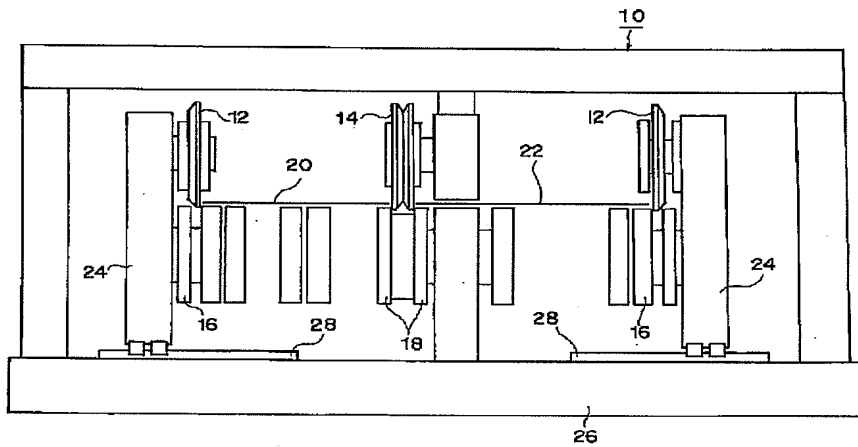
【図3】 図2のA部の拡大図である。

【図4】平版印刷版原版の裁断部を示す要部拡大図である。

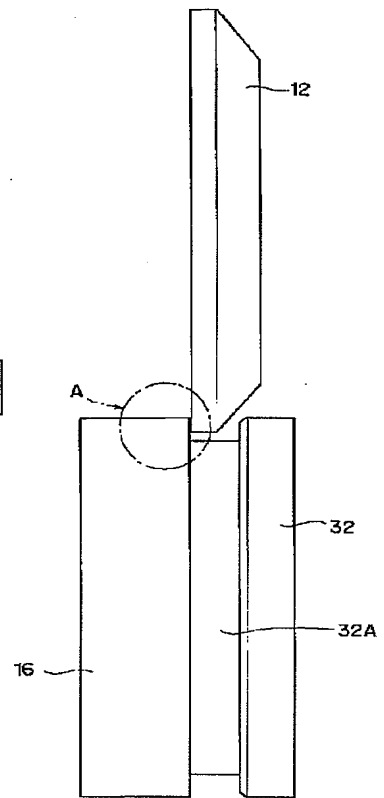
【符号の説明】

10	裁断用スリッターを示す正面図	16、18	下刃
12、14	上刃	20、22	平版印刷版原版
		24	コラム
		26	基台
		28	レール

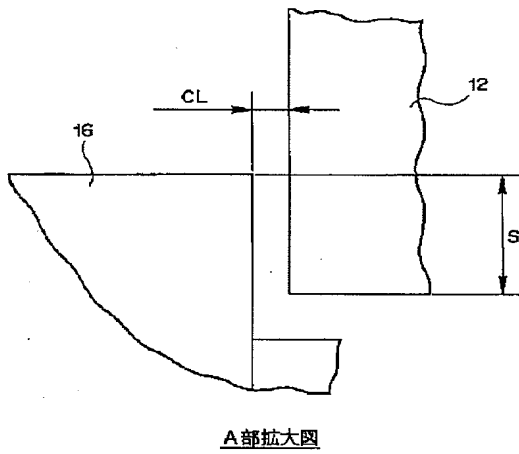
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

